



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE PROPILENO A PARTIR DE $\text{H}_2\text{O}_2$ GENERADA *IN-SITU* CON EL EMPLEO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BIFUNCIONALES

TESIS DOCTORAL

Presentada por:  
**Alejandro Prieto Arnal**

Dirigida por:  
**Dr. Urbano Díaz Morales**

Valencia, Mayo 2017



# Índice

<b>1. Introducción General .....</b>	<b>1</b>
1.1 – Óxido de propileno: Importancia a nivel industrial .....	2
1.2 – Métodos de producción industrial de PO .....	3
1.2.1 – Método de las clorhidrinas (CHPO) .....	3
1.2.2 – Método de los peróxidos orgánicos (SM-PO o TBA-PO) .....	3
1.2.3 – Proceso de Sumitomo .....	5
1.2.4 – Proceso HPPO (Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide) .....	6
1.3 – Evolución de la tecnología de producción de PO .....	8
1.4 – Alternativas para la producción de PO – Intensificación de procesos .....	9
1.4.1 – Modificación del proceso HPPO .....	10
1.4.2 – Empleo de micro-reactores capilares .....	10
1.4.3 – Catálisis en condiciones batch .....	11
1.4.4 – Desarrollo de reactores de membrana .....	12
1.5 – Referencias .....	13
<b>2. Objetivos Generales .....</b>	<b>17</b>
<b>3. Catalizadores bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno en condiciones batch .....</b>	<b>21</b>
3.1 – Introducción .....	22
3.1.1 – Métodos de producción de PO: Oxidación de propileno .....	23
3.1.1.1 – Oxidación con oxígeno molecular .....	23
3.1.1.2 – Oxidación con óxido nitroso .....	23
3.1.1.3 – Oxidación con metaloporfirinas .....	24
3.1.1.4 – Oxidación mediante la utilización de zeolitas como catalizadores heterogéneos .....	24
3.1.2 – Síntesis de PO mediante el empleo de catalizadores basados en Titanio Silicalita-1 .....	26
3.1.3 – Síntesis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mediante el empleo de nanopartículas metálicas .....	32
3.1.4 – Síntesis de PO a partir de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ .....	38
3.2 – Objetivos .....	44
3.3 – Procedimiento Experimental .....	45
3.3.1 – Síntesis de TS-1 nanocristalina .....	45
3.3.1.1 – Síntesis de Taramasso .....	45
3.3.1.2 – Síntesis de van der Pol .....	46

3.3.1.3 – Síntesis de Park .....	46
3.3.1.4 – Síntesis de Khomane (Síntesis Micelar) .....	47
3.3.2 – Deposición de nanopartículas metálicas .....	47
3.3.2.1 – Preparación de catalizadores Pd(Pt)@TS-1 .....	47
3.3.2.2 – Preparación de catalizadores Pd(Au)@TS-1 .....	48
3.3.3 – Evaluación catalítica de los materiales. Reacciones tipo test .....	49
3.3.3.1 – Epoxidación de 1-hexeno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida en presencia de TS-1 .....	49
3.3.3.2 – Epoxidación de propileno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida en presencia de TS-1 .....	50
3.3.3.3 – Epoxidación de propileno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ en presencia de catalizadores bifuncionales del tipo Pd(M)@TS-1 .....	51
3.4 – Resultados .....	52
3.4.1 – Caracterización de catalizadores TS-1 .....	52
3.4.1.1 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida ex-situ .....	52
3.4.1.2 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ .....	60
3.4.1.2.1 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Pt sobre TS-1 .....	60
3.4.1.2.2 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Au sobre TS-1 .....	64
3.4.2 – Resultados catalíticos .....	73
3.4.2.1 – Reacciones de epoxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida .....	73
3.4.2.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida .....	73
3.4.2.1.2 – Epoxidación de propileno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida .....	77
3.4.2.2 – Reacciones de epoxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ .....	81
3.4.2.2.1 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdPt@TS-1 .....	83
3.4.2.2.2 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdAu@TS-1 .....	88
3.5 – Conclusiones .....	100
3.6 – Referencias .....	102
<b>4. Membranas bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno mediante reactores de membrana .....</b>	<b>113</b>
4.1 – Introducción .....	114
4.1.1 – Tipos de membranas .....	116
4.1.1.1 – Membranas simétricas .....	118



## Índice

4.1.1.2 – Membranas asimétricas .....	121
4.1.2 – Mecanismos de difusión en membranas .....	123
4.1.2.1 – Mecanismos de difusión en membranas porosas .....	123
4.1.2.2 – Mecanismos de difusión en membranas densas .....	125
4.1.3 – Ejemplos de reactores de membrana .....	128
4.1.3.1 – Reactores de membrana para la síntesis de $H_2O_2$ .....	129
4.1.3.2 – Reactores de membrana para la síntesis de óxido de propileno (PO) .....	132
4.1.3.3 – Reactores de membrana para la obtención de fenol mediante hidroxilación de benceno .....	136
4.2 – Objetivos .....	139
4.3 – Procedimiento experimental y conceptos relacionados .....	140
4.3.1 – Soportes para la deposición de membranas .....	140
4.3.2 – Preparación de sistemas catalíticos de membrana .....	142
4.3.2.1 – Síntesis de membranas de paladio sobre soportes de poro pequeño interno .....	142
4.3.2.1.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de seeds de paladio .....	143
4.3.2.1.2 – Electroless Plating (ELP): Deposición de membrana de paladio .....	144
4.3.2.2 – Síntesis de membranas formadas por aleación de paladio y plata sobre soportes de poro pequeño externo .....	145
4.3.2.2.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de seeds de paladio .....	146
4.3.2.2.2 – Electroless Plating (ELP): Deposición de membranas de Pd/Ag ..... .....	146
4.3.2.3 – Síntesis de membranas zeolíticas con estructura tipo MFI .....	148
4.3.2.3.1 – Síntesis de silicalita-1 (Sil-1) .....	149
4.3.2.3.2 – Síntesis de titanio silicalita-1 (TS-1) .....	149
4.3.2.4 – Síntesis de membranas zeolíticas de poro pequeño .....	150
4.3.2.4.1 – Síntesis de Decadodecasil 3R (DD3R) .....	151
4.3.2.4.2 – Síntesis de Dodecasil 1H (D1H) .....	151
4.3.2.4.3 – Síntesis de Hidroxi-Sodalita (H-SOD) .....	152

4.3.2.5 – Técnicas para la deposición de seeds y membranas de silicalita-1 y titanio silicalita-1 .....	152
4.3.2.5.1 – Dip-coating estándar .....	152
4.3.2.5.2 – Dip-coating asistido por polímero .....	153
4.3.2.5.3 – Técnicas de crecimiento secundario de membranas (Secondary Growth) .....	153
4.3.2.5.4 – Técnicas de síntesis directa de membranas (síntesis in-situ) ...	154
4.3.2.5.5 – Calcinación de las membranas .....	154
4.3.2.6 – Medidas de permeación .....	155
4.3.2.6.1 – Medidas de permeación con gases puros .....	155
4.3.2.6.2 – Medidas de permeación con mezclas de gases .....	157
4.3.2.7 – Efecto de la membrana zeolítica en la estabilidad del paladio .....	157
4.3.2.8 – Tests catalíticos para la producción de PO mediante el empleo de un reactor de membrana .....	157
4.3.2.8.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas .....	157
4.3.2.8.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido .....	159
4.3.2.8.2.1 – Síntesis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a partir de H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en fase gas-líquido .....	159
4.3.2.8.2.2 – Síntesis de PO a partir de propileno y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida .....	159
4.3.2.8.2.3 – Síntesis de PO a partir de propileno y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ .....	160
4.4 – Resultados .....	162
4.4.1 – Síntesis y caracterización de membranas .....	162
4.4.1.1 – Síntesis de membranas densas de paladio .....	164
4.4.1.2 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1 .....	165
4.4.1.3 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1 sobre films metálicos .....	168
4.4.1.3.1 – Seeding por dip-coating. Efecto de la presencia del polímero catiónico .....	168
4.4.1.3.2 – Influencia de la etapa de crecimiento secundario (secondary growth) .....	170
4.4.2 – Propiedades de permeación .....	175
4.4.3 – Estabilidad del film de paladio .....	184
4.4.4 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-gas .....	186
4.4.4.1 – Características de las membranas Pd@TS-1 usadas para la epoxidación de propileno en fase gas-gas .....	187

4.4.4.2 – Tests catalíticos en fase gas-gas.....	187
4.4.5 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-líquido .....	197
4.4.5.1 – Membranas Pd@TS-1 utilizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-líquido .....	198
4.4.5.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido .....	199
4.4.5.2.1 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de seeds de paladio .....	201
4.4.5.2.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de films de paladio .....	207
4.5 – Trabajo futuro – Alternativas .....	211
4.5.1 – Membranas trifuncionales .....	211
4.5.1.1 – Dodecasil 3R (DD3R) .....	212
4.5.1.2 – Dodecasil 1H (D1H) .....	214
4.5.1.3 – Hidroxi-sodalita (H-SOD) .....	217
4.5.2 – Membranas de Pd/Ag.....	220
4.6 – Conclusiones .....	222
4.7 – Referencias .....	224
<b>5. Conclusiones Generales .....</b>	<b>233</b>
5.1 - Síntesis de óxido de propileno en condiciones batch .....	234
5.2 - Síntesis de óxido de propileno mediante el empleo de membranas bifuncionales .....	235
<b>Anexo I – Procedimiento Experimental .....</b>	<b>237</b>
A1.1 – Técnicas de caracterización .....	238
A1.1.1 – Análisis Químico (ICP) .....	238
A1.1.2 – Difracción de Rayos X (DRX o RX) .....	238
A1.1.3 – Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DR UV-vis) .....	239
A1.1.4 – Propiedades texturales mediante adsorción de N <sub>2</sub> .....	239
A1.1.5 – Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	241
A1.1.6 – Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	241
A1.1.7 – Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo con Cañón de Iones Focalizados (FIB-SEM) .....	242
A1.1.8 – Análisis Elemental .....	243
A1.1.9 – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	243
A1.2 – Reactivos utilizados .....	245

A1.2.1 – Reactivos sólidos .....	245
A1.2.2 – Reactivos líquidos .....	245
A1.2.3 – Reactivos gaseosos .....	246
A1.3 – Medidas de permeación .....	247
A1.4 – Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento .....	251
A1.4.1 – Cálculos en condiciones batch con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadida .....	251
A1.4.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno .....	251
A1.4.1.2 – Epoxidación de propileno .....	252
A1.4.2 – Cálculos en condiciones batch con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada in-situ .....	253
A1.4.3 – Cálculos para el reactor de membrana .....	256
1.4.3.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas .....	256
1.4.3.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido .....	256
A1.5 – Referencias .....	258
<b>Anexo II – Índice de Figuras .....</b>	<b>259</b>
<b>Anexo III – Índice de Tablas .....</b>	<b>271</b>
<b>Abreviaturas y acrónimos .....</b>	<b>275</b>
<b>Resumen – Resum – Abstract .....</b>	<b>281</b>
<b>Aportaciones Científicas .....</b>	<b>289</b>
<b>Nota Final .....</b>	<b>291</b>

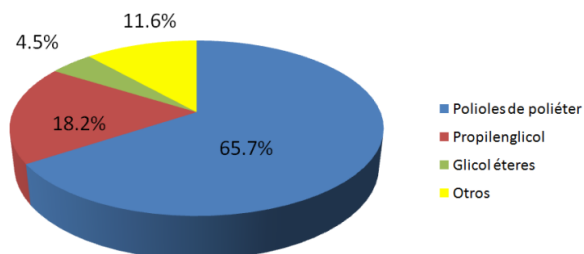


# Capítulo 1 – Introducción General

### 1.1 – Óxido de propileno: Importancia a nivel industrial

El óxido de propileno (PO), también conocido como óxido de propeno, metiloxirano o 1,2-epoxipropano es un derivado del propileno, constituyendo uno de los intermedios de reacción más importantes en la industria química. Con una producción en 2010 de 8 millones de toneladas y un crecimiento anual en torno a un 5%, su obtención representa un importante campo de estudio en el que trabajan compañías tan importantes como Dow, Lyondell, Shell/BASF, Sumitomo, Repsol o Huntsman.

El motivo del gran interés suscitado por este intermedio de reacción radica en que el óxido de propileno contiene un anillo oxiránico, el cual es un grupo químico altamente reactivo que en condiciones adecuadas puede dar lugar a un gran número de productos orgánicos derivados. Es por ello que el óxido de propileno se utiliza actualmente para la obtención de polioles de poliéter, propilenglicol y glicol éteres [1] que se usan a su vez para la obtención de poliuretano, cosméticos, anticongelantes, resinas de poliéster, surfactantes, aceites lubricantes o disolventes, entre otros (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Utilización global de óxido de propileno en 2012 [2].

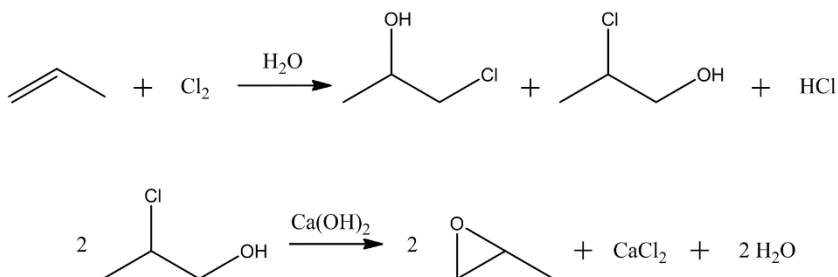
El proceso de producción industrial ideal de PO consistiría en la oxidación directa del propileno con oxígeno, como en el caso de la epoxidación del etileno [3] en la que se emplean catalizadores de plata para obtener óxido de etileno con elevada selectividad. Sin embargo, la elevada energía de activación para la disociación de  $O_2$  (497 kJ/mol), así como la alta afinidad del mono-oxígeno por los átomos de hidrógeno en posición alílica da lugar a una baja selectividad a PO, por lo que los resultados catalíticos están muy lejos de una posible aplicación industrial [4, 5]. Por este motivo, los métodos actuales de producción de PO consisten en la oxidación del propileno con diferentes reactivos químicos. Entre los procesos de producción más importantes utilizados a nivel industrial se encuentran, principalmente, el método de las clorhidrinas, el de los peróxidos orgánicos, el proceso de Sumitomo y el conocido como HPPO.

## 1.2 – Métodos de producción industrial de PO

### 1.2.1 – Método de las clorhidrinas (CHPO)

Este proceso fue diseñado originalmente para la producción de óxido de etileno y modificado en 1930 para la producción de óxido de propileno. Sin embargo, desde el descubrimiento en la década de 1940 de la oxidación directa del etileno, el proceso empezó a utilizarse únicamente para la epoxidación del propileno.

El método de las clorhidrinas [6-9] se realiza en dos etapas, dando lugar a óxido de propileno como único producto de la reacción. En el primer reactor, el propileno reacciona con cloro en presencia de agua, dando lugar a 1-cloropropan-2-ol y 2-cloropropan-1-ol con alta selectividad. En el segundo reactor, se lleva a cabo la deshidrocloración de estos compuestos mediante la adición de hidróxido de calcio para obtener PO, junto con cantidades estequiométricas de cloruro cálcico (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Producción de PO mediante el empleo del método de las clorhidrinas.

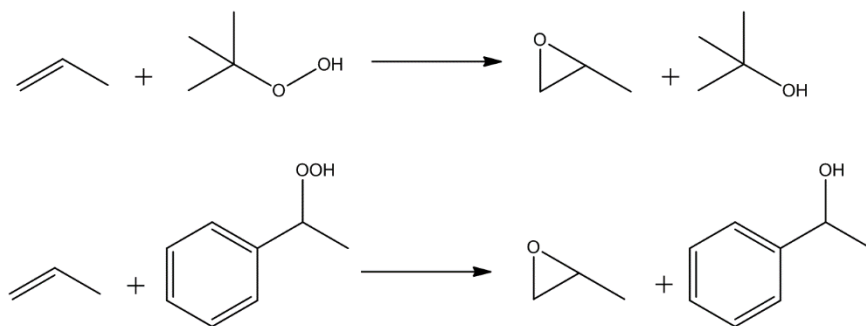
Aunque en este proceso se obtienen altas selectividades a óxido de propileno, siendo el único producto de reacción el PO, también da lugar a grandes cantidades de sub-productos no deseados y aguas residuales. En concreto, por cada tonelada de propileno adicionada al sistema, se tienen que usar 1.4 toneladas de clorhidrina y 1 tonelada de hidróxido de calcio, generándose 2 toneladas de cloruro cálcico. Además, el cloruro cálcico no tiene valor comercial, lo que representa uno de los mayores problemas de este proceso.

### 1.2.2 – Método de los peróxidos orgánicos (SM-PO o TBA-PO)

Este proceso fue desarrollado en la década de 1970 por Halcon Corp. y Atlantic Richfield Oil Corp., por lo que también se conoce como método Halcon [10]. En este método se hace reaccionar un hidroperóxido con propileno para dar lugar a óxido de propileno junto con el alcohol correspondiente. Aunque hay varios peróxidos orgánicos

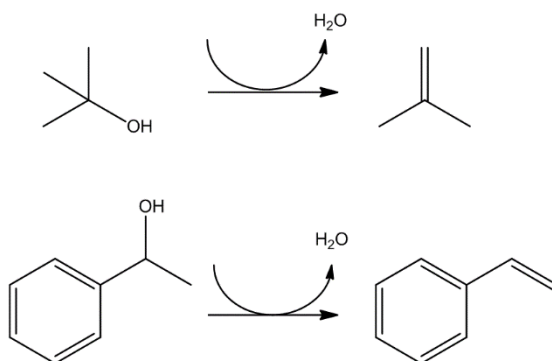


capaces de llevar a cabo esta reacción, en la industria se hace comúnmente con los hidroperóxidos del tert-butilo (TBA-PO) o del etilbenceno (SM-PO), los cuales reaccionan con el propileno en presencia de un catalizador homogéneo de molibdeno (Halcon) o un catalizador heterogéneo de titanio soportado sobre sílica (Shell) [11], obteniéndose óxido de propileno y tert-butil alcohol o 1-feniletanol (Figura 1.3). El proceso es altamente eficiente, obteniéndose conversiones mayores al 95% (basadas en el hidroperóxido) y selectividades superiores al 95%, siendo acetona el único subproducto obtenido.



**Figura 1.3.** Producción de PO por el método de los peróxidos orgánicos (TBA-PO y SM-PO).

Sin embargo, tanto el tert-butil alcohol como el 1-feniletanol tienen una escasa aplicación industrial en la actualidad, por lo que comúnmente se deshidratan catalíticamente para obtener isobutileno o estireno, con una mayor aplicación (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Obtención por deshidratación de isobutileno y estireno.

Al final del proceso, se obtienen por tanto cantidades estequiométricas de isobutileno y estireno. En concreto, por cada tonelada de óxido de propileno producido, se obtienen 2.1 toneladas de isobutileno o 2.4 toneladas de estireno, por lo que la utilización de uno u otro proceso dependerá de la situación del mercado. La metodología más empleada actualmente es la de TBA-PO, ya que a partir tert-butil alcohol se obtiene metil tert-butil éter (MTBE) [12] que se emplea como aditivo para la gasolina. Sin embargo, esta tendencia podría cambiar en los próximos años, ya que recientemente se ha catalogado al MTBE como compuesto contaminante [13] y cancerígeno [14], por lo que su empleo como aditivo para gasolinas ha sido prohibido en distintos países.

De esta forma, aunque tanto el isobutileno y el estireno son productos con valor industrial, su precio está severamente afectado por la situación del mercado así como por la legislación medioambiental, por lo que la viabilidad del proceso es muy dependiente del subproducto obtenido.

### 1.2.3 – Proceso de Sumitomo

Los procesos industriales tradicionales generan grandes cantidades de deshechos o de co-productos junto con el óxido de propileno que deben ser tratados o comercializados. Debido a estos problemas, se llevaron a cabo importantes inversiones para la investigación de procesos catalíticos que permitieran la obtención de óxido de propileno en ausencia de co-productos y con menores residuos.

Estas investigaciones dieron lugar, en 2003, al desarrollo del proceso Sumitomo, comercializado por la empresa del mismo nombre y que consiste en una variante del método de los peróxidos orgánicos. En esta nueva ruta se usa el hidroperóxido de cumeno como oxidante del propileno, dando lugar al óxido de propileno junto con 2-fenil-2-propanol (Figura 1.5).

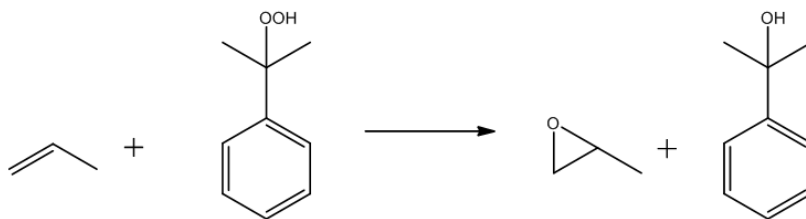
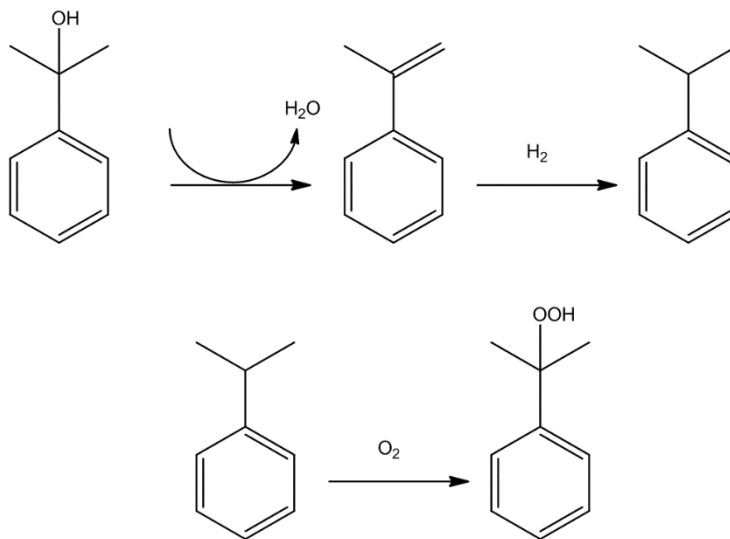


Figura 1.5. Producción de PO por el método de Sumitomo

La ventaja de esta variante radica en que se usa cumeno como disolvente de la reacción, así como reactivo para generar el hidroperóxido. Además, el alcohol obtenido durante el proceso (2-fenil-2-propanol) se deshidrata y después se hidrogena dando lugar de nuevo a cumeno, de forma que puede volver a ser utilizado. Por lo tanto, el proceso solo da lugar a óxido de propileno, con elevadas selectividades (Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Obtención de 2-fenilpropan-2-ol a partir de cumeno. Obtención de hidroperóxido de cumeno a partir de cumeno.

Esta variante del proceso de los peróxidos orgánicos, a diferencia del proceso convencional, no produce co-productos junto al óxido de propileno. Sin embargo, aunque produce menos residuos que los anteriores, este proceso requiere la regeneración del hidroperóxido de cumeno a partir del alcohol de cumeno. De hecho, por cada tonelada de óxido de propileno producido, es necesaria la regeneración de 1.5 toneladas del hidroperóxido de cumeno.

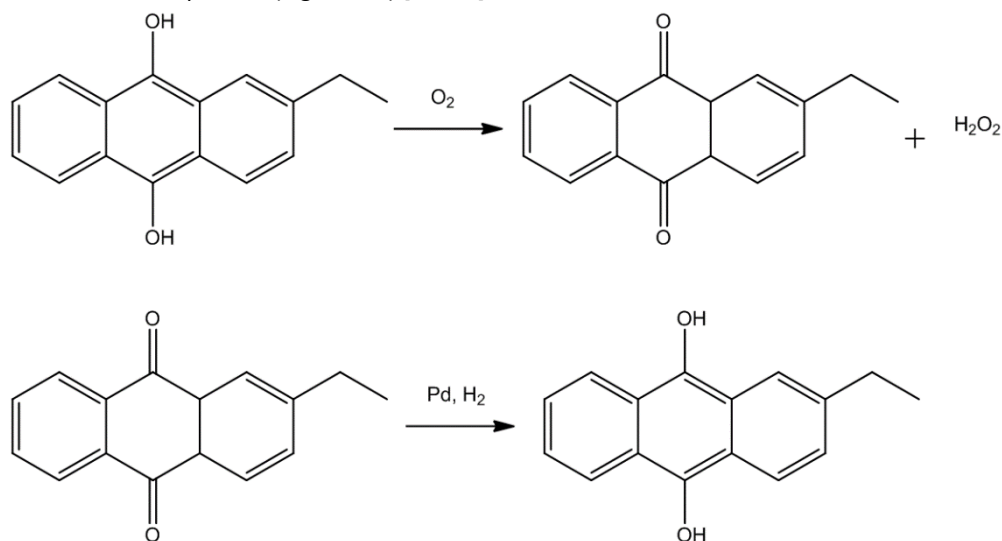
#### 1.2.4 – Proceso HPPO (Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide)

Otra posibilidad industrial, con serias ventajas económicas y medioambientales implicaría la epoxidación de propileno empleando  $H_2O_2$  como oxidante, lo que daría lugar a  $H_2O$  como único subproducto de la reacción.

Aunque el uso de  $H_2O_2$  comercial presenta importantes inconvenientes tanto por su elevado coste como por la inversión necesaria para la puesta a punto del proceso, así como en el transporte seguro del  $H_2O_2$  a la planta de producción de PO [15, 16], el proceso sí sería viable en el caso de que el  $H_2O_2$  se produzca *in-situ*, en un reactor acoplado al de

epoxidación. El uso de este  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* supondría un ahorro de coste en la obtención del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que se evitarían los pasos de separación, purificación y transporte, que tienen asociado un elevado coste [7].

De esta forma, como alternativa, el óxido de propileno se obtiene mediante el proceso HPPO, desarrollado conjuntamente por BASF y DOW, en el que se combinan dos reactores catalíticos: uno para la producción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  que actúa como oxidante, y otro para la reacción de epoxidación. La síntesis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo con el método tradicional de la autooxidación de la antrahidroquinona, comúnmente realizada a partir de 2-etilantrahidroquinona (Figura 1.7) [17, 18].



**Figura 1.7.** Generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de la antrahidroquinona.

En el proceso HPPO [19], la síntesis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo en un reactor donde la antrahidroquinona se oxida con aire y sin necesidad de catalizador, obteniéndose  $\text{H}_2\text{O}_2$  y antraquinona, que se reduce catalíticamente en presencia de Pd. La reacción se lleva a cabo en una mezcla de una fase hidrofílica y otra hidrofóbica. Al estar los dos reactores en serie, la fase hidrofílica (metanol y agua) se puede alimentar directamente y sin necesidad de purificaciones al reactor de epoxidación, donde se produce la epoxidación del propileno en presencia de TS-1 como catalizador [20].

Este método es capaz, por tanto, de generar óxido de propileno sin ningún otro subproducto, de forma que la viabilidad del proceso no está condicionada al precio de mercado de otros productos. También, se utiliza un catalizador heterogéneo (TS-1)

altamente eficiente, reusable y capaz de llevar a cabo la reacción con selectividades superiores al 95% [21].

### 1.3 – Evolución de la tecnología de producción de PO

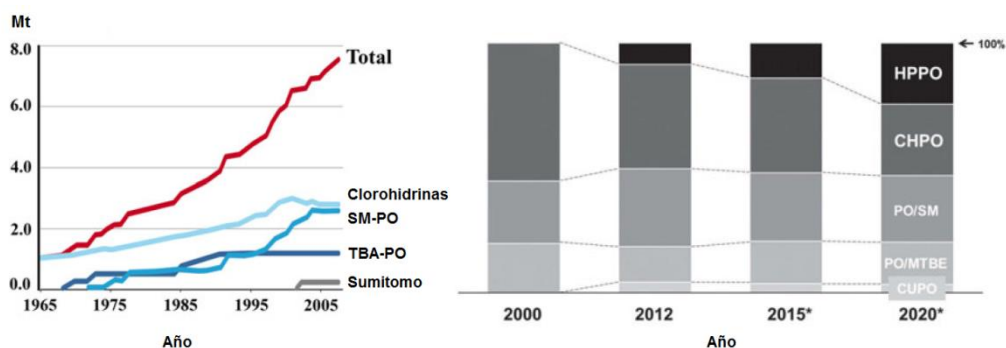
Teniendo en cuenta los procesos industriales más utilizados, se puede observar una clara diferencia en cuanto a la cantidad de co-productos y sub-productos producidos. Mientras que el proceso original de producción de óxido de propileno mediante clorhidrinas produce una alta cantidad de contaminantes y co-productos que hay que tratar o reciclar, los últimos procesos, especialmente el proceso HPPO, han supuesto una mejora apreciable medioambiental, tal y como puede observarse en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Resumen de los procesos industriales de producción de óxido de propileno [22].

$$\text{Propene} + \text{Intermedio} \longrightarrow \text{Óxido de propileno} + \text{Co-Producto}$$

PROCESO	PRECURSOR	INTERMEDIO	CO-PRODUCTO/RECICLAJE
CHPO	Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	HClO, Clorohidrina	≥2 ton CaCl <sub>2</sub> ≥40 ton agua residual
SMPO	Etilbenceno	Hidroperóxido de etilbenceno	≥2.2 ton estireno
TBAPO	Isobutano	Hidroperóxido de tert-butilo	≥2.4 ton t-butanol
Sumitomo	Cumeno	Hidroperóxido de cumeno	≥1.5 ton alcohol cumílico
HPPO	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	≥0.3 ton H <sub>2</sub> O

Entre los diferentes procesos indicados, el proceso HPPO es *a priori* el proceso más interesante tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Aunque es un proceso nuevo (2008), podría llegar a sustituir a los procesos convencionales, tal como reflejan las previsiones para el año 2020 (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Producción anual de óxido de propileno mediante distintas tecnologías. Adaptado de [4, 23] \* Estimación.

#### 1.4 – Alternativas para la de producción de PO – Intensificación de procesos

El conocido proceso HPPO ha significado un importante avance en la tecnología de producción de PO dadas sus ventajas tanto en el aspecto económico como medioambiental, pero sigue teniendo diversos inconvenientes. En concreto, el proceso emplea dos catalizadores y dos reactores diferentes. Además, el oxidante se genera a través del proceso de la antrahidroquinona, lo que implica la generación de residuos asociados a la obtención de este producto intermedio [24].

Paralelamente, existe un creciente interés en la actualidad en el desarrollo de tecnologías de producción que impliquen un menor número de operaciones así como el empleo de tecnologías que supongan menores tamaños de reactor, en línea con la denominada *Intensificación de Procesos* (IP) [25, 26]. Esta nueva corriente se basa en el desarrollo de reactores y procesos multifuncionales que permitan llevar a cabo distintas operaciones de forma consecutiva, lo que podría tener un importante efecto a nivel económico y medioambiental.

De esta forma, el empleo de catalizadores bifuncionales, el acoplamiento de reacciones exotérmicas y endotérmicas, la destilación catalítica, el uso de microreactores o la utilización de membranas sería muy interesante para la producción de PO. En la actualidad existen diversos ejemplos que se valen de estos procesos para obtener PO, los cuales serán tratados con mayor detalle durante el desarrollo de esta tesis.

#### 1.4.1 – Modificación del proceso HPPO

La forma más sencilla de mejorar el proceso de producción de PO sería la modificación del proceso HPPO, en concreto, mejorar la etapa de producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En esa línea se muestra una investigación desarrollada de forma conjunta por el CSIC y Repsol, que implicaría la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , en lugar de la síntesis convencional a partir de la antrahidroquinona. En este caso, en el primer reactor, se lleva a cabo la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , en presencia de un catalizador de Pd soportado sobre una resina de intercambio iónico funcionalizada con grupos sulfónicos. A continuación, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sintetizada se utiliza, sin tratamientos previos, en un segundo reactor dónde se utiliza para llevar a cabo la epoxidación de propileno en presencia de un catalizador de titanio soportado sobre sílice [27].

Aunque las dos reacciones son altamente selectivas, las diferentes condiciones de reacción y la naturaleza ácida del catalizador para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no permiten llevar a cabo la reacción en un solo reactor. La presencia de grupos sulfónicos en el catalizador de Pd es necesaria para aumentar la selectividad en la reacción de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; sin embargo, esta acidez es contraproducente en la síntesis de PO, ya que la presencia de grupos ácidos daría lugar a reacciones de apertura del epóxido [28-30], resultando en un descenso en la selectividad.

#### 1.4.2 – Empleo de micro-reactores capilares

Otra alternativa consiste en el empleo de micro-reactores capilares, que permiten emplear mezclas de gases que serían explosivas en otro tipo de reactor. El motivo radica en el pequeño diámetro de los capilares, menor al *camino libre medio* de las moléculas, por lo que éstas transfieren su energía a las paredes del capilar en lugar de a otras moléculas, suprimiendo los fenómenos que dan lugar a la propagación de una llama y a explosiones asociadas [31].

Es por ello que existen ejemplos en la bibliografía que abordan tanto la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [32] como la síntesis de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* [33], mediante el empleo de catalizadores heterogéneos que son depositados en el interior de los capilares. El empleo de catalizadores altamente selectivos, así como de mezclas de reacción más concentradas, permiten la obtención de mayores rendimientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y PO. Sin embargo, los micro-reactores también presentan diversos problemas asociados al escalado, así como posibles problemas en la agitación de los reactivos y la formación de obstrucciones que pueden limitar en gran medida su eficiencia [34].

### 1.4.3 – Catálisis en condiciones batch

Existen diversos ejemplos en la bibliografía en los que se ha estudiado el empleo de distintos catalizadores para llevar a cabo la reacción de epoxidación de propileno en condiciones batch, mediante el uso de distintos oxidantes, entre los que destacan el oxígeno molecular, el óxido nitroso y el agua oxigenada.

- Oxidación con  $O_2$  – Catalizadores basados en plata

La oxidación de propileno mediante el empleo del oxígeno del aire sería *a priori* la metodología más interesante. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora están muy lejos de una posible aplicación industrial [5], lo que se atribuye a la elevada reactividad del enlace alílico del propileno que da lugar a productos secundarios no deseados.

- Oxidación con  $N_2O$  – Catalizadores basados en hierro

Recientemente, se ha empezado a estudiar el empleo de catalizadores basados en hierro para la oxidación de propileno mediante la utilización de óxido nitroso, en fase gas [35]. Los resultados obtenidos hasta ahora, sin embargo, están también muy lejos de una posible aplicación industrial.

- Oxidación con  $O_2$ ,  $H_2O_2$  u otros – Catalizadores bifuncionales basados en metaloporfirinas

La epoxidación de diferentes alquenos puede también llevarse a cabo en presencia de catalizadores basados en metaloporfirinas que pueden presentar rutenio, hierro y manganeso, permitiendo además el empleo de múltiples oxidantes. Sin embargo, aunque este tipo de catalizadores se conocen desde hace más de 30 años y son capaces de alcanzar elevadas conversiones y selectividades con sustratos de cadena larga [36, 37], los resultados obtenidos con propileno han sido modestos [38].

- Oxidación con  $H_2O_2$  – Catalizadores basados en paladio, platino y oro

Existen ejemplos en bibliografía en los que nanopartículas metálicas, normalmente oro y/o paladio, depositadas sobre distintos soportes catalizan tanto la producción de  $H_2O_2$  como la de PO [39-42]. Estas nanopartículas podrían por tanto depositarse sobre catalizadores heterogéneos capaces de llevar a cabo la epoxidación de propileno, dando lugar a catalizadores bifuncionales. Además, este tipo de catalizadores resultan muy interesantes, ya que permiten generar PO a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ* en un solo reactor. Este tipo de reacciones, conocidas como reacciones cascada, tandem o reacciones *one-pot*, pueden llegar a aumentar la eficiencia de una reacción química, ya que se evitan procesos de separación y purificación de productos intermedios, de manera que el



proceso puede darse en menor tiempo a la vez que se incrementa el rendimiento, lo que coincide con los objetivos principales seguidos para la optimización de procesos, siendo este aspecto considerado en la presente Tesis (Capítulo 3).

#### 1.4.4 – Desarrollo de reactores de membrana

Una de las alternativas más interesantes desde el punto de vista de la Intensificación de Procesos consiste en la utilización de reactores de membrana que ofrecen una serie de ventajas entre las que se encuentran su bajo consumo energético, la posibilidad de llevar a cabo separaciones en continuo, un escalado más fácil del reactor... Además, las membranas podrían permitir la separación efectiva de  $H_2$  y  $O_2$ , evitando la formación de mezclas explosivas y aumentando la seguridad del proceso.

Aunque en la actualidad no existen ejemplos en bibliografía en los que se utilicen reactores de membrana tanto para separar  $H_2$  y  $O_2$  como para obtener PO, sí existen ejemplos en los que se emplean este tipo de membranas en la hidroxilación de benceno. En concreto, Niwa y col. [43] mostraron que el empleo de membranas de paladio depositadas sobre  $\alpha-Al_2O_3$  permite llevar a cabo la hidroxilación de benceno en una sola etapa mediante  $H_2O_2$  generada *in-situ*. Además, el empleo de estas membranas permite la separación física de  $H_2$  y  $O_2$ , aumentando en gran medida la seguridad del proceso.

Sin embargo, los resultados presentados mostraban también una baja eficiencia de hidrógeno y una elevada producción de agua. Wang y col. [44] desarrollaron una nueva membrana bifuncional basada en la deposición de una membrana intermedia de TS-1 entre la alúmina y la membrana de paladio, con la función de actuar como barrera de difusión, así como la de estabilizar las especies de oxígeno reactivas ( $OOH^*$ ) que se forman durante la reacción, obteniendo mejores eficiencias en la utilización de hidrógeno así como un importante descenso en la producción de agua.

Este tipo de membranas bifuncionales, basadas en la deposición conjunta de paladio y TS-1, podrían resultar muy interesantes para la producción de PO, por lo que su estudio y posible utilización será abordado a lo largo de esta tesis (Capítulo 4).

## 1.5 – Referencias

- [1] J.J. Bravo-Suarez, K.K. Bando, J. Lu, M. Haruta, T. Fujitani, S.T. Oyama, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1115-1123.
- [2] M.T. Devanney, C. Funada, Chemical Economics Handbook: Propylene Oxide, IHS Markit, 2012.
- [3] C.P.M.d.G. R. A. van Santen, Journal of Catalysis 98 (1986) 530-539.
- [4] F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell, M. Pascaly, Chim. Oggi 32 (2014) 31-35.
- [5] J. Lu, J.J. Bravo-Suarez, A. Takahashi, M. Haruta, S.T. Oyama, J. Catal. 232 (2005) 85-95.
- [6] T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3447-3459.
- [7] F. Cavani, A.M. Gaffney, Sustainable Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 319-365.
- [8] J. Tsuji, J. Yamamoto, M. Ishino, N. Oku, Sumitomo Kagaku (Osaka, Jpn.) (2006) 4-10.
- [9] Sumitomo Kagaku Kogyo K.K., Development of new propylene oxide manufacturing process, 2006, [http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20060100\\_ely.pdf](http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20060100_ely.pdf).
- [10] J. Kollar, Catalytic epoxidation of an olefinically unsaturated compound using an organic hydroperoxide as an epoxidizing agent US3350422A (1966)
- [11] A.H. Joustra, B.W. De, E. Drent, W.G. Reman, A process for the preparation of an oxirane compound, EP0345856A1 (1989)
- [12] E.C. Nelson, D.A. Storm, M.S. Patel, Preparation of MTBE from TBA and methanol, US07045631 (1990)
- [13] U.S. Energy Information Administration, Status and Impact of State MTBE Ban, 2003 <http://www.eia.gov/oiaf/servicerpt/mtbeban/>.
- [14] Agency for Toxic Substances & Disease Registry, Public Health Statement for Methyl-tert-butyl Ether, 1996, <https://www.atsdr.cdc.gov/PHS/PHS.asp?id=226&tid=41>.
- [15] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 6962-6984.
- [16] J.K. Edwards, G.J. Hutchings, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 9192-9198.
- [17] J.E. Guillet, G. Friedman, Production of hydrogen peroxide, US5785943A (1998)
- [18] C. Samanta, Appl. Catal., A 350 (2008) 133-149.
- [19] M.G. Clerici, P. Ingallina, Process for producing olefin oxides, US5221795A (1993)
- [20] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 1168-1178.
- [21] Evonik-Uhde, The Evonik-Uhde HPPO technology, 2011, [http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions-asia-pacific.com/fileadmin/documents/brochures/uhde\\_brochures\\_pdf\\_en\\_10000032.pdf](http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions-asia-pacific.com/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_10000032.pdf).
- [22] P. Bassler, H.G. Göbbel, M. Weidenbach, Chemical Engineering Transactions 21 (2010) 571-576.
- [23] J. Huang, M. Haruta, Res. Chem. Intermed. 38 (2012) 1-24.
- [24] E.J. Beckman, Green Chem. 5 (2003) 332-336.
- [25] F.M. Dautzenberg, M. Mukherjee, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 251-267.
- [26] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 2465-2474.

- [27] G. Blanco-Brieva, M.C. Capel-Sanchez, M. Pilar de Frutos, A. Padilla-Polo, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8011-8015.
- [28] Y. Pocker, B.P. Ronald, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5311-5316.
- [29] W. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 83-88.
- [30] L. Saikia, J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 252 (2007) 148-160.
- [31] E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Catal. Today* 69 (2001) 183-192.
- [32] V. Paunovic, V. Ordonsky, M. Fernanda Neira D'Angelo, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *J. Catal.* 309 (2014) 325-332.
- [33] T.A. Nijhuis, J. Chen, S.M.A. Kriescher, J.C. Schouten, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10479-10485.
- [34] F.J. Navarro-Brull, P. Poveda, R. Ruiz-Femenia, P. Bonete, J. Ramis, R. Gomez, *Green Process. Synth.* 3 (2014) 311-320.
- [35] V. Duma, D. Honicke, *J. Catal.* 191 (2000) 93-104.
- [36] M.S. Yusubov, C. Celik, M.R. Geraskina, A. Yoshimura, V.V. Zhdankin, V.N. Nemykin, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 5687-5690.
- [37] J.T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5790-5792.
- [38] P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8462-8470.
- [39] R. Meiers, W.F. Hölderich, *Catalysis Letters* 59 (1999) 161-163.
- [40] W. Laufer, W.F. Hölderich, *Applied Catalysis A: General* 213 (2001) 163-171.
- [41] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 178 (1998) 566-575.
- [42] M. Haruta, B.S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 329-336.
- [43] S.I. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* 295 (2002) 105-107.
- [44] X. Wang, Y. Guo, X. Zhang, Y. Wang, H. Liu, J. Wang, J. Qiu, K.L. Yeung, *Catal. Today* 156 (2010) 288-294.





## Capítulo 2 – Objetivos Generales

El óxido de propileno (PO) es uno de los intermedios de reacción más importantes en la industria química. Sin embargo, los procesos industriales empleados tradicionalmente para la síntesis de PO presentan diversos problemas, entre los que destacan la elevada generación de residuos y la obtención de cantidades estequiométricas de co-productos cuyo valor comercial está sujeto a las variaciones del mercado. Además, aunque recientemente se han empezado a comercializar procesos industriales más eficientes que están sustituyendo gradualmente a los procesos tradicionales, estos siguen teniendo desventajas. En concreto, el proceso de Sumitomo requiere la regeneración de grandes cantidades del oxidante, mientras que el proceso HPPO, basado en la oxidación del propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de TS-1, consiste en dos etapas de reacción que necesitan el empleo de dos reactores diferentes con sus respectivos catalizadores, además de obtener el oxidante a partir de la antrahidroquinona, en un proceso poco respetuoso con el medio ambiente.

El objetivo general de esta tesis consiste, por tanto, en la producción de óxido de propileno a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* mediante el empleo de catalizadores bifuncionales, capaces tanto de producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  como de llevar a cabo la reacción de epoxidación de propileno. Por ello, diseñaremos catalizadores bifuncionales basados en la coexistencia de una fase metálica, encargada de la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y una fase zeolítica encargada de llevar a cabo la reacción de epoxidación.

Por otra parte, el empleo de mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2$  para la obtención directa de PO requiere extremar las precauciones, como consecuencia de su amplio rango de inflamabilidad, por lo que comúnmente se emplean concentraciones de estos gases muy diluidas en presencia de un gas inerte, tal como  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}_2$ . Como alternativa, se podría implementar un proceso que mantuviera separados éstos dos gases y solo permitiera su reacción en una única etapa controlada, mejorando las condiciones de seguridad.

Teniendo esto en cuenta, los objetivos de la tesis se pueden dividir en dos bloques:

### 1. Síntesis de óxido de propileno en condiciones batch

- Síntesis y caracterización de distintos materiales titanio silicalita – 1 (TS-1).
- Evaluación catalítica de los catalizadores TS-1 en reacciones tipo test con  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida.
- Relacionar las características morfológicas y físico-químicas de los materiales con los resultados obtenidos, a fin de seleccionar el catalizador idóneo para la deposición de nanopartículas metálicas.
- Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales bifuncionales del tipo  $\text{Pd}(\text{M})@\text{TS-1}$  en la reacción de epoxidación del propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*. En esta etapa también estudiaremos las condiciones de síntesis y de reacción que maximicen la generación de PO.

2. *Síntesis de óxido de propileno mediante el empleo de membranas bifuncionales*

- Diseño, ensamblaje y optimización del prototipo del reactor de membrana.
- Síntesis de membranas de paladio y sus aleaciones para la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estudiaremos diversos métodos para la deposición de paladio, tanto en forma de nanopartículas como de films metálicos, sobre soportes porosos.
- Estudio de las propiedades de permeación de las membranas metálicas.
- Deposición de membranas zeolíticas sobre las superficies metálicas, estudiando el grado de recubrimiento, la homogeneidad y el espesor de dicha membrana zeolítica.
- Estudio de las propiedades de permeación de las membranas bifuncionales.
- Evaluación catalítica de las membranas bifuncionales en la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, tanto en fase gas-gas como en fase gas-líquido.





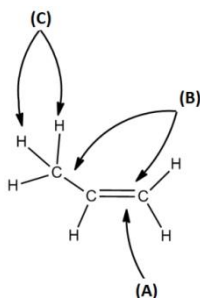
## Capítulo 3 - Catalizadores bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno en condiciones batch

### 3.1 – Introducción

El óxido de propileno es uno de los intermedios de reacción más importantes de la industria química, con una producción anual de 8 millones de toneladas al año y un crecimiento anual en torno al 4-5% [1-3]. Además, el aumento anual de productos derivados del PO, tales como polioles de poliéter o propilen glicol es también superior al 3% [3]. Es por ello que la obtención de PO representa un importante campo de estudio con el objetivo de mejorar o sustituir los métodos de producción tradicionales por otros que permitan su obtención, evitando los inconvenientes asociados a los procesos actuales empleados en la industria.

La obtención del óxido de propileno se lleva a cabo a partir de propileno, generalmente mediante el uso de especies oxidantes y en presencia de un catalizador. Sin embargo, es importante conocer las propiedades electrónicas de la especie oxidante, ya que pueden tener un efecto importante en la selectividad de la reacción. La oxidación del propileno ocurrirá por tres posibles vías, dependiendo de las propiedades electrónicas de la especie oxidante [4]:

- A) La reacción entre un reactivo que contenga una especie de oxígeno electrofílica tendrá lugar en el doble enlace del propileno, obteniéndose óxido de propileno. No obstante, este tipo de reacción puede dar lugar a propanal y acetona cuando se realiza a altas temperaturas o en presencia de ácidos o bases, por lo que tales condiciones deben evitarse para obtener una oxidación selectiva.
- B) Las reacciones con especies de oxígeno muy electrofílicas tendrán lugar en cualquiera de los enlaces C-C, dando lugar a CO, CO<sub>2</sub> y moléculas orgánicas oxigenadas de uno o dos carbonos, por lo que la reacción no será selectiva.
- C) Especies de oxígeno nucleofílicas reaccionarán con los hidrógenos en posición alílica, favoreciendo la formación de sub-productos no deseados.



**Figura 3.1.** Posibles posiciones para la reacción entre el propileno y las distintas especies oxidantes.

Por lo tanto, la elección del oxidante es determinante para llevar a cabo la oxidación selectiva del propileno a óxido de propileno. Teniendo esto en cuenta, existen diferentes procedimientos que se han aplicado para la obtención de óxido de propileno como alternativas a los métodos de producción industrial tradicionales y que a continuación se detallan.

### **3.1.1 – Métodos de producción de PO: Oxidación de propileno**

#### **3.1.1.1 – Oxidación con oxígeno molecular**

Aunque existen diversas combinaciones de catalizadores y oxidantes capaces de llevar a cabo la epoxidación de propileno, el proceso más interesante tanto desde el punto de vista económico como medioambiental sería la oxidación selectiva de propileno mediante el oxígeno presente en el aire.

En este sentido, existen en la actualidad catalizadores heterogéneos basados en plata depositada sobre alúmina que han demostrado ser capaces de llevar a cabo la síntesis del óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno con selectividades que pueden llegar al 90% [5], mediante la optimización del catalizador por diversos tratamientos, entre los que se encuentra la adición de promotores como cloro y  $\text{NO}_x$ . Por ello, teniendo en cuenta estos resultados catalíticos, también se ha estudiado el uso de este tipo de catalizadores en la epoxidación del propileno mediante la oxidación directa con  $\text{O}_2$ .

Sin embargo, no se han obtenido hasta el momento buenos resultados [6-10], lo que se atribuye comúnmente a la alta reactividad del enlace alílico del propileno [11]. Los catalizadores basados en plata son capaces de llevar a cabo oxidaciones de dobles enlaces que no tengan hidrógenos alílicos mediante el empleo de  $\text{O}_2$ , como en el caso del etileno o del estireno [12], pero no son suficientemente selectivos para realizar la epoxidación de propileno a nivel industrial.

#### **3.1.1.2 – Oxidación con óxido nitroso**

La oxidación del propileno se puede llevar a cabo en fase gas mediante el empleo de  $\text{N}_2\text{O}$ . En este caso, se emplea normalmente sílice dopada con hierro como catalizador. Este catalizador es capaz de activar la molécula de  $\text{N}_2\text{O}$  sin descomponerla, permitiendo la generación de especies electrofílicas débiles, por lo que sólo deberían reaccionar con el doble enlace del propileno y no con la posición alílica. Sin embargo, con los catalizadores disponibles en la actualidad, sólo es posible alcanzar selectividades en torno al 70% con conversiones inferiores al 3%, mientras que a conversiones superiores la selectividad disminuye drásticamente, siendo además necesario mejorar el tiempo de vida del catalizador para una posible aplicación industrial [13].

### 3.1.1.3 – Oxidación con metaloporfirinas

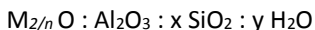
Se pueden llevar a cabo epoxidaciones de diferentes alquenos mediante el empleo de metaloporfirinas que contienen principalmente rutenio, hierro o manganeso. Este tipo de materiales son biomiméticos, es decir, se basan en materiales que existen en la naturaleza, siendo conocidos por su capacidad para activar moléculas de oxígeno [14, 15].

Sin embargo, aunque el empleo de metaloporfirinas como catalizadores de reacciones de epoxidación es un procedimiento que se conoce desde hace más de 30 años, siendo obtenidas elevadas conversiones y selectividades con sustratos de cadena larga [16, 17], los resultados en la epoxidación de propileno han sido modestos [18], desconociéndose el mecanismo de reacción con exactitud.

De forma adicional, aunque existen multitud de oxidantes que pueden emplearse en presencia de metaloporfirinas, incluyendo peróxido de hidrógeno, oxígeno molecular y diferentes ácidos, es importante tener en cuenta que tanto las porfirinas como prácticamente todos los complejos metálicos que presentan ligandos orgánicos son inestables frente a la presencia de oxidantes, por lo que su utilización solo es válida a tiempos cortos [19]. Además, las metaloporfirinas son catalizadores homogéneos, por lo que su recuperación y reutilización es complicada, llevando asociado un elevado coste económico.

### 3.1.1.4 – Oxidación mediante la utilización de zeolitas como catalizadores heterogéneos

La oxidación puede también llevarse a cabo mediante el empleo de materiales microporosos, tales como las zeolitas. Estos sólidos inorgánicos se definen de forma clásica como aluminosilicatos cristalinos microporosos formados por unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ ), en las que los átomos de oxígeno sirven de unión entre dos tetraedros, formando redes tridimensionales que contienen poros, canales y cavidades de dimensiones moleculares. Dependiendo de la orientación y ordenación de los tetraedros se pueden obtener diversas estructuras, siendo su fórmula general:



donde  $M$  es un catión de valencia  $n$  y  $x \geq 2$  [20], generalmente alcalino o alcalinotérreo, que compensa la deficiencia de carga positiva generada por la presencia de aluminio en la red.

Sin embargo, en la actualidad, también se consideran zeolitas aquellos materiales que, aunque no estén formados por aluminio y silicio, tienen una estructura formada por tetraedros, conservando las propiedades típicas de las zeolitas, es decir, que contengan cavidades en forma de canales y cajas, siendo capaces de hidratarse y deshidratarse sin perder su estructura [21]. De esta forma, se han sintetizado zeolitas que no tienen aluminio o silicio, y que sí contienen B, Ga, Fe, Cr, Ge, Ti, V, Mn, Co, Zn, Be, Cu..., existiendo en la actualidad más de 200 estructuras zeolíticas reconocidas [22].

Estos materiales son, además, muy resistentes tanto a la temperatura como a la corrosión [23], por lo que tienen una amplia aplicación en diferentes campos de la industria química, como en separación de gases [24, 25], intercambio iónico [26, 27] y catálisis.

En cuanto a su aplicación en catálisis, las zeolitas son utilizadas como catalizadores heterogéneos en multitud de procesos químicos, en los que las reacciones químicas ocurren en las cavidades de estos materiales. Además, la gran variedad de zeolitas disponibles en la actualidad permite aprovechar una de las propiedades más importantes de las mismas, su *selectividad de forma*, que resulta especialmente interesante en procesos catalíticos industriales. Las zeolitas tienen estructuras cristalinas muy ordenadas y con tamaños de poros definidos, lo que confiere a estos materiales de una elevada selectividad al tamaño y forma de los reactivos, influyendo en los productos obtenidos, ya que se adsorben preferentemente las moléculas capaces de entrar en sus poros y excluyen las que son más grandes. Además, también tienen una influencia sobre el estado de transición, ya que la geometría de los poros puede estabilizar un estado de transición concreto sobre todos los posibles. De esta manera, la *selectividad de forma* de las zeolitas es decisiva para el gran incremento en el uso de estos materiales a nivel industrial durante las últimas cuatro décadas, estando su uso como catalizadores muy extendido a nivel industrial [28-30].

Las zeolitas pueden ser utilizadas como *catalizadores ácidos* cuando se lleva a cabo la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por cationes trivalentes ( $\text{T}^{\text{III}}$ ), como  $\text{Al}^{+3}$ , generando una carga negativa que se compensa con protones, siendo especialmente importantes en procesos de craqueo catalítico [31] e isomerización de alcanos para la producción de gasolina [32]. Algunas zeolitas pueden también ser empleadas como *catalizadores de oxidación-reducción* (REDOX), especialmente cuando se sustituyen átomos de silicio por metales de transición, como titanio, vanadio, cobre o cromo, que pasan a formar parte de la estructura zeolítica.

Además, hay que tener en cuenta que las zeolitas son catalizadores heterogéneos, que aunque es cierto que suelen dar lugar a menores selectividades y conversiones que los homogéneos, incluyen también una serie de ventajas entre las que se incluyen una recuperación fácil y económica del catalizador, lo que permite su reutilización a la vez que resultan más respetuosos con el medio ambiente [33]. No obstante, a pesar de la reutilizabilidad de los catalizadores heterogéneos, estos se ven afectados por procesos físico-químicos que con el tiempo dan lugar a una desactivación parcial o total, afectando a sus propiedades catalíticas y a su posterior reutilización. Entre los procesos más importantes que dan lugar a la desactivación de los catalizadores heterogéneos se encuentran [34]:

- Lixiviación (*leaching*): Consiste en la pérdida de los centros activos del catalizador heterogéneo. Suele ocurrir en catalizadores en los que existen nanopartículas metálicas depositadas sobre un soporte.

- Sinterizado: Crecimiento de los componentes activos, normalmente nanopartículas, lo que da lugar a un descenso de la superficie activa del material, causando una pérdida de actividad catalítica. Este proceso es comúnmente observado a temperaturas superiores a los 500°C, por lo que es menos probable en reacciones en fase líquida, aunque es posible encontrar ejemplos en bibliografía en los que se demuestra que la presencia de agua acelera el sinterizado de nanopartículas incluso a temperatura ambiente [35]. Hay que tener también en cuenta que el punto de fusión de las nanopartículas es menor a medida que disminuye su tamaño [36, 37], por lo que el sinterizado se producirá de forma más rápida cuanto menor sea el diámetro de las nanopartículas.

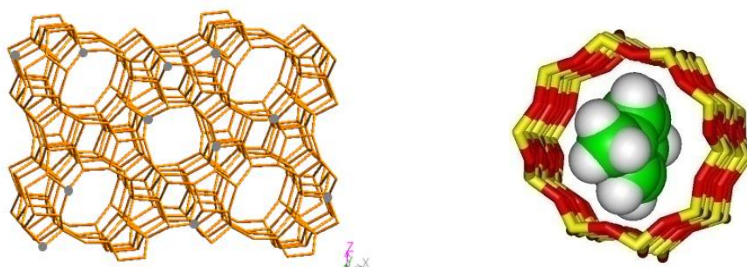
- Coquización (*fouling*): Este tipo de desactivación de los catalizadores heterogéneos se caracteriza por la formación de depósitos carbonosos (*coque*) sobre el centro catalítico, anulándolo, o en los poros del material, limitando la accesibilidad a la superficie. Este proceso se ve fuertemente favorecido en presencia de compuestos insaturados que pueden polimerizar fácilmente, aunque también puede ser debido a la acumulación de reactivos, productos o intermedios de reacción en el interior del catalizador.

Teniendo esto en cuenta, es importante remarcar que un catalizador heterogéneo se desactiva con mayor o menor rapidez dependiendo de la reacción y del tipo de catalizador empleado. Es posible encontrar catalizadores que se desactivan incluso en cuestión de segundos [38], como en el caso del catalizador utilizado en craqueo catalítico. Sin embargo, hay otros que permiten su utilización durante meses e incluso años sin que se reduzca en gran medida su actividad catalítica, como en el caso del catalizador de hierro empleado para la síntesis de amoníaco o el catalizador de plata empleado para la síntesis de óxido de etileno, con una vida media de varios años [38].

Especialmente interesante para el desarrollo de procesos alternativos de síntesis de PO fue el descubrimiento de la titanio silicalita-1 (TS-1), el cual es un catalizador reconocido por su alta actividad catalítica en reacciones de oxidación en las que se usa peróxido de hidrógeno como oxidante [39]. Su actividad catalítica referente a la epoxidación del propileno es clave para el desarrollo de diversos procesos industriales, incluyendo el proceso HPPO para la síntesis de PO.

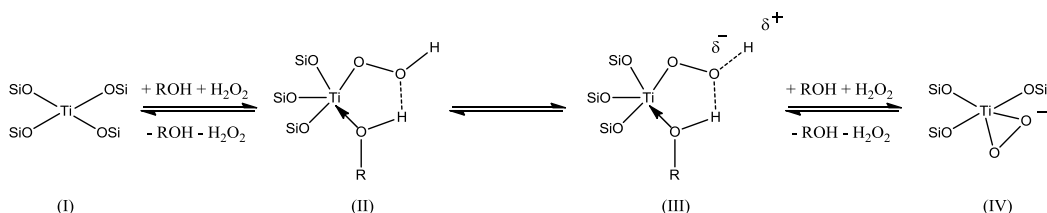
### 3.1.2 – Síntesis de PO mediante el empleo de catalizadores basados en Titanio Silicalita-1

Descubierta a mediados de los años 80, la titanio silicalita-1 (TS-1) [39] es una zeolita tridimensional que contiene unidades tetraédricas  $\text{TiO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  con una morfología tipo MFI, presentando un sistema de canales de 5.1 y 5.5 Å en el eje [100], y de 5.3 y 5.6 Å en el eje [010], constituyendo los microporos del material. En esta estructura o red zeolítica es posible observar la existencia de 12 posiciones tetraédricas independientes, en las que deben de situarse preferentemente los centros activos de titanio (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Estructura de TS-1 (MFI [101]). Representación del p-Xileno en una estructura MFI [40].

Es importante remarcar que la presencia de titanio en la estructura del material permite a la TS-1 llevar a cabo oxidaciones selectivas con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) diluido en condiciones suaves, siendo el agua el único subproducto. Sin embargo, el titanio debe estar en coordinación tetraédrica, ya que el titanio octaédrico extrared no tiene actividad catalítica en reacciones de oxidación [41, 42]. En este sentido, durante los últimos años se ha estudiado el mecanismo de reacción en procesos de oxidación catalítica en presencia de titanio, lo que ha permitido explicar el motivo por el cual la coordinación del titanio resulta decisiva para obtener buenos resultados empleando este tipo de catalizadores. El mecanismo aceptado en la actualidad implica la formación de especies de  $\text{Ti-OOH}$ , resultantes de la interacción entre el titanio tetraédrico y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , siendo estas especies responsables finales de las reacciones de oxidación [43-45] (Figura 3.3).



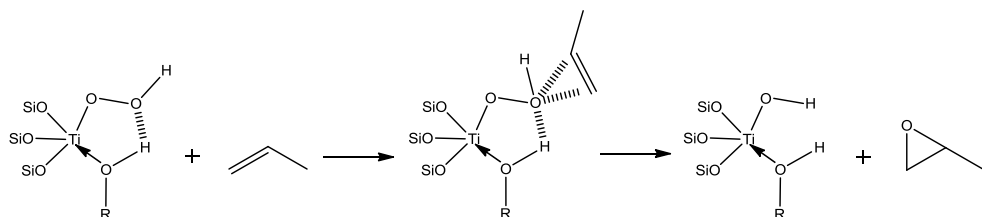
**Figura 3.3:** Especies  $\text{Ti-OOH}$ , (II) y (III), activas en reacciones de oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada con titanio. Especie (IV), no activa.

Como se observa en la Figura 3.3, el titanio y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  forman una estructura cíclica de 5 miembros en la que un grupo dador hidroxilo está coordinado con el titanio. El grupo hidroxilo procede bien del disolvente utilizado o de un grupo  $\text{Si-OH}$  cercano al centro activo.

De esta manera, este tipo de catalizador es capaz de llevar a cabo reacciones como la hidroxilación de fenol [46], amoxidación de cetonas [47] o la epoxidación de alquenos [48], por lo que puede resultar útil para llevar a cabo la epoxidación del propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*. En esta última reacción, objeto de estudio de la presente tesis, la especie



activa resultante de la interacción del titanio tetraédrico con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con el propileno para dar lugar a PO, según el mecanismo propuesto en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Mecanismo de reacción entre la especie activa de Ti-OOH y el propileno [49].

La alta capacidad de la TS-1 para llevar a cabo reacciones de epoxidación mediante el empleo del  $\text{H}_2\text{O}_2$  destaca frente a la actividad de otros óxidos derivados de metales de transición, como los de molibdeno, vanadio o wolframio ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) que son conocidos desde hace décadas por producir propilenglicol en lugar de PO en presencia de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [50, 51]. No obstante, sí son capaces de llevar a cabo la reacción de epoxidación en presencia de peróxidos orgánicos.

La reacción de epoxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando TS-1 resulta especialmente interesante debido a que es rápida y exotérmica. Además, se puede llevar a cabo en presencia de diversos disolventes, obteniéndose los mejores resultados catalíticos en presencia de metanol. En este sentido, hay que resaltar que, a diferencia de los catalizadores de óxidos de molibdeno, vanadio o wolframio, los cuales son muy sensibles al agua [52, 53], la zeolita titanio silicalita-1 permite la presencia de pequeñas cantidades de agua sin que afecten negativamente a la actividad de la reacción. Esto es debido a la naturaleza hidrofóbica de los microporos del material que favorecen la difusión de sustratos orgánicos y protege al catalizador de su desactivación por la presencia de agua, lo que resulta importante teniendo en cuenta que las disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son comúnmente acuosas [19, 54]. Además, el catalizador TS-1 es capaz de llevar a cabo la reacción de epoxidación con concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  menores al 1%, a diferencia de los catalizadores basados en óxidos metálicos [55, 56]. Este hecho supone una ventaja importante en el caso de que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se genere *in-situ*, ya que la epoxidación tendrá lugar incluso a bajas concentraciones de oxidante.

La actividad catalítica de la TS-1 ha sido también comparada con otros materiales que contienen titanio, como la zeolita modificada con titanio HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ), el material mesoporoso Ti-MCM-41 y xerogeles  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , exhibiendo la TS-1 una mayor actividad y selectividad en todos los casos [57]. La excelente actividad catalítica de la TS-1 se puede explicar principalmente por tres propiedades del material: (i) el entorno

hidrofóbico del centro activo, (ii) la coordinación tetraédrica del titanio y (iii) el reducido tamaño del centro activo [58], todo esto unido a las propiedades específicas del material, como el diámetro de poro y la estructura tipo MFI. Como aspectos negativos, el xerogel de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  no tiene canales uniformes y la mayoría de los poros son demasiado pequeños para que la epoxidación pueda tener lugar en ellos, por lo que sólo los centros catalíticos superficiales son accesibles para los reactivos. Por otra parte, los poros de la Ti-MCM-41 tienen un diámetro promedio de 31 Å, mientras que los de la TS-1 son de 5.5 Å, por lo que el tamaño tanto del propileno como del intermedio de reacción son similares al tamaño de poro de la TS-1, favoreciendo la reacción. Por último, la TS-1 también tiene canales tridimensionales uniformes, lo que facilita el acceso de los reactivos al centro catalítico. Por todo ello, la estructura de la TS-1 permite tener un tiempo elevado de residencia del propileno en el interior del material, lo cual aumenta las posibilidades de que éste interactúe con las especies de  $\text{Ti-OOH}$  [57].

Como ya hemos comentado, la estabilidad de los catalizadores heterogéneos y su reutilización resulta muy importante para su posible aplicación industrial, por lo que la estabilidad de los catalizadores tipo TS-1 ha sido estudiada en detalle [19, 59]. En concreto, se observa que su actividad también disminuye en los consecutivos reusos a causa de la adsorción de subproductos orgánicos en los canales del material, aunque esta puede recuperarse mediante la calcinación del material a 550°C, lo que demuestra la estabilidad de este material. Además, durante el proceso catalítico no se produce lixiviado del titanio, que permanece en la estructura de la zeolita.

Debido tanto a las propiedades catalíticas como físico-químicas de la zeolita TS-1, durante las últimas décadas se han desarrollado distintos estudios para optimizar la actividad de este tipo de catalizadores. Las condiciones de síntesis han sido profundamente estudiadas con el objetivo de obtener el catalizador idóneo, considerando factores físico-químicos como el tamaño de cristal, el contenido y la coordinación del titanio, el área superficial y microporosa, el volumen de poro... También, se han analizado las condiciones de reacción que dan lugar a los mejores resultados catalíticos, teniendo en cuenta la temperatura del proceso, el disolvente utilizado, cantidad de catalizador y de oxidante, el tipo de reactor...

Estos estudios han permitido determinar que el mejor disolvente para llevar a cabo la epoxidación del propileno es el metanol [57, 59] debido a que permite solubilizar mayores cantidades de propileno que otros disolventes, además de mostrar una menor facilidad para oxidarse en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y TS-1 que otros alcoholes [60]. De forma adicional, en la actualidad, se considera como especie activa la estructura cíclica de 5 miembros mostrada en la Figura 3.3, en la que un grupo dador de electrones de tipo hidroxilo está coordinado con el titanio. Este grupo hidroxilo podría proceder del disolvente, lo que también explicaría

la menor actividad observada en la TS-1 cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de etanol, n-propanol u otros alcoholes en lugar de metanol, ya que estas moléculas de disolvente estarían más impedidas estéricamente y existirán más dificultades para formar una especie activa de 5 miembros [43].

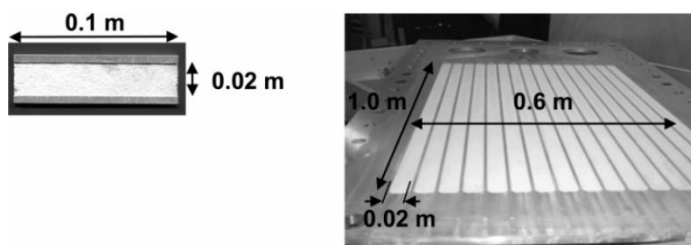
En cuanto al contenido de titanio, los catalizadores TS-1 pueden incorporar, dependiendo de la fuente de titanio, hasta aproximadamente un 4% p/p en  $\text{TiO}_2$  (2.4% p/p Ti) [61, 62], aunque comúnmente los catalizadores TS-1 con contenidos superiores a 1.5-2.0% p/p Ti presentan cantidades importantes de titanio octaédrico u extrared, que no son activas en reacciones de oxidación [63]. Por lo tanto, resulta crucial la elección del procedimiento de síntesis que permita la optimización de las propiedades tanto físico-químicas como catalíticas del catalizador sintetizado, ya que el titanio en coordinación octaédrica no sólo no tiene actividad catalítica en la epoxidación del propileno, sino que también es activo en la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reduciendo la eficiencia global del catalizador [64].

Además, hay que tener en cuenta que la presencia de especies ácidas derivadas de un alto contenido de titanio en la red es contraproducente en la reacción de epoxidación de propileno, ya que los centros ácidos tipo Lewis dan lugar a reacciones de apertura del epóxido, reduciendo drásticamente la selectividad a PO [65-68]. Por estos motivos, durante los últimos años también se ha estudiado la adición de bases al medio de reacción, con el objetivo de aumentar el pH y evitar reacciones de apertura de epóxido. En concreto Wang y col. [60] demostraron que el control del pH del medio de reacción mediante la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , entre otros, permitía aumentar la selectividad del proceso, aunque disminuía la conversión de propileno. Sin embargo, aunque los resultados con ambos inhibidores de acidez eran similares, la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  evitaba la reutilización del catalizador debido a la acumulación de  $\text{Na}^+$ , que provocaba su desactivación, no siendo posible su eliminación mediante calcinación. Considerando estos resultados, el empleo de bases orgánicas que puedan eliminarse fácilmente mediante calcinación podría resultar una buena alternativa para aumentar la selectividad del proceso.

Otro de los parámetros más estudiados en bibliografía es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. En general, la actividad catalítica en reacciones químicas se incrementa al aumentar la temperatura, pero una mayor actividad catalítica puede dar lugar a menores selectividades. Por lo tanto, es importante encontrar la temperatura óptima en la que una reacción química pueda llevarse a cabo con una elevada conversión y selectividad. En el caso de la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en condiciones batch se han llevado a cabo estudios en un amplio rango de temperaturas, obteniéndose los mejores resultados catalíticos cuando la temperatura de reacción se encuentra entre 40 y 60°C [69-73]. En este rango existe una elevada actividad catalítica a la vez que se

minimizan las reacciones de apertura de epóxido, que ocurren a temperaturas más altas como consecuencia de la acidez mostrada por los catalizadores tipo TS-1.

De manera alternativa, la reacción también puede llevarse a cabo mediante el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase gas, siendo necesario trabajar a temperaturas superiores al punto de ebullición del peróxido ( $108^\circ\text{C}$ , cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  está al 35% p/p en agua [74]). Estas condiciones de reacción permiten trabajar sin disolvente, lo que implica una purificación mucho más fácil del producto de reacción. Basándose en esta idea, Klemm y col. [75] diseñaron un reactor catalítico que consistía en múltiples microcanales empleados como cámaras de evaporación (Figura 3.5). Utilizando este nuevo tipo de reactor, se obtuvieron selectividades de PO alrededor del 90-95% y del 25% considerando el propileno y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. El reactor fue también adaptado para trabajar en planta piloto, siendo la selectividad respecto al  $\text{H}_2\text{O}_2$  de un 60%. Sin embargo, la baja selectividad obtenida, debida a una elevada descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en estas condiciones, hace imprescindible mejorar los resultados catalíticos del proceso para poder ser considerado a nivel industrial, dado el elevado precio del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no mucho menor que el del PO [76].



**Figura 3.5:** Reactor utilizado por Klemm y col. [77] en el laboratorio y en planta piloto.

Recientemente, un estudio de Chen y col. [45] ha mostrado que el empleo de  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) como disolvente, en presencia de pequeñas cantidades de metanol, podría ser muy beneficioso para llevar a cabo la epoxidación de propileno. Las propiedades del  $\text{CO}_2$ , incluyendo su inocuidad, su alta solubilidad, así como su bajo precio [78], han sido determinantes para su aplicación en algunas reacciones químicas con catalizadores heterogéneos, mostrando que puede evitar reacciones secundarias y minimiza la desactivación del catalizador, mejorando la difusión de los reactivos a través de los catalizadores heterogéneos [79]. En el citado estudio se investigó la actividad catalítica de un catalizador TS-1 con un tamaño de cristal muy grande ( $3\mu\text{m}$ ) en presencia de metanol y  $\text{scCO}_2$  como disolventes. Los resultados obtenidos muestran que tanto la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como la selectividad y el rendimiento a PO, son superiores cuando se emplea  $\text{scCO}_2$  como medio de reacción. Por lo tanto, la presencia de  $\text{scCO}_2$  permite mejorar la difusividad

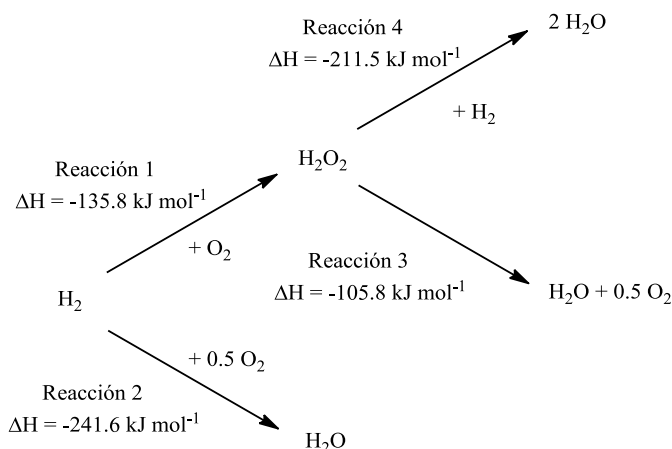
de los reactivos a través del catalizador, eliminando la interfase gas-líquido y aumentando la velocidad de la reacción. Por todo ello, el uso de  $\text{scCO}_2$  como disolvente de reacción podría ser una alternativa para obtener mejores resultados en la síntesis de óxido de propileno.

A nivel industrial, la elevada actividad catalítica de la zeolita titanio silicalita-1 (TS-1) ha permitido que durante los últimos años se haya desarrollado el proceso HPPO, basado en el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante para llevar a cabo la epoxidación del propileno. No obstante, hay que tener en cuenta que en este proceso la obtención del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo mediante el método de la antrahidroquinona, por lo que sería muy interesante realizarlo mediante el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en un proceso *one-pot*, mediante el empleo de catalizadores bifuncionales. Este tipo de proceso *one-pot* permitiría evitar el uso de dos reactores y dos catalizadores diferentes, a la vez que evitaría costosas separaciones y purificaciones intermedias. En este sentido, actualmente existen diversos ejemplos en bibliografía en los que se estudia la utilización de nanopartículas metálicas, principalmente Pd y Au, depositadas sobre diferentes soportes que se han empleado en la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , como veremos a continuación.

### 3.1.3 – Síntesis de $\text{H}_2\text{O}_2$ mediante el empleo de nanopartículas metálicas

Como hemos visto anteriormente, la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo industrialmente mediante la oxidación de la 2-etilantrahidroquinona [80, 81]. Este es un proceso que, debido a su complejidad, resulta muy caro y sólo es viable económicamente cuando la producción anual es superior a las 40 kilotoneladas [82]. Además, se trata de un proceso poco respetuoso con el medio ambiente [83], por lo que resultaría especialmente interesante desarrollar rutas alternativas para sintetizar  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Entre las rutas más destacadas, algunas con aplicación industrial en la actualidad, se encuentran la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  en presencia de nanopartículas de cobre [84, 85], la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de mezclas de  $\text{CO/O}_2/\text{H}_2\text{O}$  [86], la electrolisis empleando celdas de combustible [87] o la síntesis directa a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  mediante el empleo de nanopartículas metálicas. Sin embargo, aunque esta última alternativa sería especialmente interesante, tiene también importantes problemas incluyendo que las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2$  son explosivas en un rango muy amplio de concentraciones (4-75 mol% en aire, 4-94 mol% en oxígeno a 1 atmósfera de presión) [88-90] y que la selectividad del proceso es en general baja, por lo que actualmente no se usa industrialmente. En concreto, la baja selectividad en la síntesis directa se debe a las reacciones simultáneas y consecutivas que se producen asociadas a la reacción de oxidación de  $\text{H}_2$  para dar lugar a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 3.6).



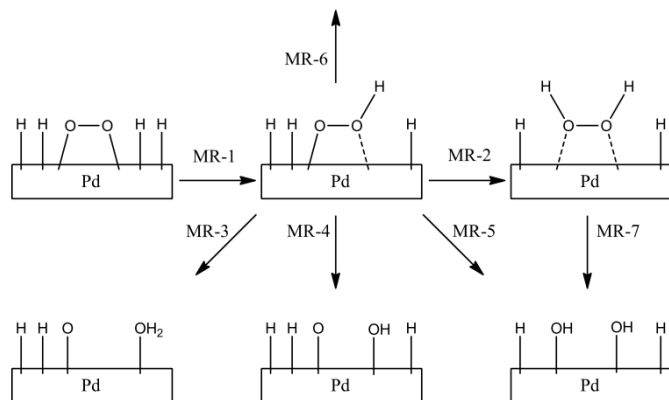
**Figura 3.6:** Reacciones de oxidación de  $H_2$  con  $O_2$  y reacciones consecutivas del  $H_2O_2$  [91].

Como se observa en la Figura 3.6, la oxidación de  $H_2$  puede dar lugar tanto a  $H_2O_2$  (Reacción 1) como agua (Reacción 2), siendo esta última más exotérmica, por lo que es necesario encontrar las condiciones de reacción óptimas que permitan maximizar la obtención de  $H_2O_2$ . Además, el  $H_2O_2$  formada durante la reacción puede descomponerse para dar lugar a agua y  $O_2$  (Reacción 3) o reducirse en presencia de  $H_2$  para dar lugar a dos moléculas de agua (Reacción 4) [92, 93]. Por ello, teniendo en cuenta la inestabilidad del  $H_2O_2$  en el medio de reacción, es necesario encontrar aquellos disolventes, promotores y medios de reacción que estabilicen el  $H_2O_2$  y permitan optimizar su producción. Con el objetivo de mejorar el rendimiento del proceso, es común la adición de ácidos, especialmente sulfúrico, debido a que el  $H_2O_2$  es inestable en presencia de bases [94]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el uso de ácidos en la industria suele ser causa de corrosión del equipamiento y una posible disolución del metal activo del catalizador heterogéneo [95, 96], lo que da lugar a su desactivación. Como alternativa, también pueden utilizarse soportes ácidos en los que se depositan las nanopartículas metálicas, por ejemplo mediante la funcionalización de resinas [97] con grupos sulfónicos. Sin embargo, es importante remarcar que este tipo de resinas funcionalizadas son poco estables a presiones elevadas y en presencia de oxidantes como el  $H_2O_2$ , por lo que su uso está muy limitado en el tiempo [98].

En cuanto al tipo de nanopartículas metálicas, las más utilizadas para la síntesis directa de  $H_2O_2$  son tradicionalmente las de paladio [99, 100], aunque es posible también encontrar diversos ejemplos en bibliografía en los que esta reacción se lleva a cabo en presencia de aleaciones de paladio-platino [101, 102], paladio-oro [103], e incluso paladio-oro-platino [104], que suelen mostrar actividades catalíticas superiores a las nanopartículas de paladio,

incluso con cantidades muy reducidas del segundo metal ( $R_{Pd/M} \sim 1-50$ ). Así, la adición de platino u oro sobre catalizadores que contienen paladio da lugar a mejoras catalíticas, que podrían ser debidas principalmente a dos motivos: (i) la formación de aleaciones más activas y estables que actuarían como promotores de la actividad catalítica del paladio [98] o (ii) la reducción de la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio, inhibiendo la reacción de disociación del  $O_2$  que favorece la formación de agua, aumentando por tanto la selectividad global del proceso [105]. De esta forma, las nanopartículas se pueden depositar sobre diferentes soportes que permiten su utilización como catalizadores heterogéneos, siendo posible encontrar en la bibliografía numerosos ejemplos en los que las nanopartículas metálicas se depositan sobre titanía, sílica, alúmina, zirconia o carbono, lo que demuestra la adaptabilidad de las nanopartículas de Pd/M a una amplia variedad de soportes [106-109].

Durante los últimos años se ha estudiado el mecanismo de formación de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$  sobre nanopartículas metálicas, con especial interés en el mecanismo implicado en presencia de nanopartículas de Pd y PdAu, dada su elevada actividad catalítica. A pesar de ello, actualmente no se conoce con exactitud el mecanismo, aunque existen una serie de etapas de reacción que deben ocurrir para poder obtener el peróxido. En concreto, en la Figura 3.7 se encuentra una propuesta del mecanismo de formación de  $H_2O_2$  al utilizar nanopartículas de paladio.



**Figura 3.7:** Mecanismo de formación de  $H_2O_2$  sobre nanopartículas de paladio [110].

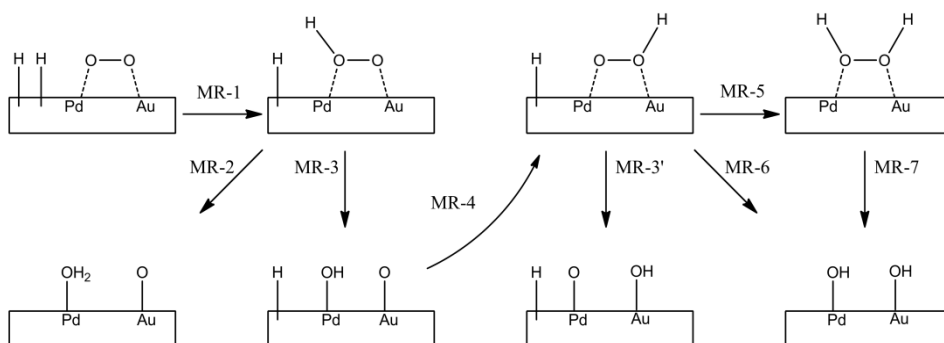
El mecanismo de reacción propuesto presentaría las siguientes etapas:

- 1) Adsorción no disociativa de  $O_2$  sobre la superficie de Pd (111). Sería la etapa de partida de la reacción. La adsorción debe ser no disociativa, sino daría lugar a productos de reacción no deseados.

- 2) Adsorción disociativa de  $H_2$  sobre la superficie de Pd (111). Se generan átomos de H que darán lugar a la hidrogenación del  $O_2$ . Además, esta adsorción disociativa tiene una energía de activación de tan sólo 4.56 kJ/mol, por lo que ocurre fácilmente sobre la superficie del paladio que se encuentra totalmente recubierta de hidrógeno adsorbido.
- 3) Hidrogenación de  $O_2$ . La hidrogenación de  $O_2$  (MR-1) es favorable energéticamente, pero la desorción de  $O_2$  es más fácil, por lo que la mayor parte de las moléculas de  $O_2$  estarán en un equilibrio adsorción-desorción y sólo un pequeño porcentaje se hidrogenará para formar la especie  $OOH^*$ .
- 4) Hidrogenación de  $OOH^*$  a  $H_2O_2$ . Una vez formada la especie intermedia  $OOH^*$ , pueden ocurrir principalmente 5 reacciones: la hidrogenación para formar  $H_2O_2$  (MR-2), la formación de  $H_2O$  (MR-3), la disociación de la especie intermedia (MR-4), la formación de dos grupos OH (MR-5) y, finalmente, la desorción de la especie intermedia (MR-6). Además, una vez formado el peróxido, este puede desorberse, dando lugar a nuestro oxidante, o disociarse (MR-7) dando lugar a dos grupos OH.
- 5) Desorción de  $H_2O_2$ .

Por ello, aunque la reacción de formación de  $H_2O_2$  puede tener lugar experimentalmente empleando catalizadores de paladio, las distintas reacciones que dan lugar a la formación de  $H_2O$  o a la formación de especies OH superficiales son más favorables energéticamente, lo que explica la baja selectividad global del proceso. Este hecho explica la necesidad de la adición de promotores ácidos o haluros [94, 111, 112], los cuales mejoran la selectividad del proceso, como se discutirá en la parte de resultados.

Por otra parte, en la Figura 3.8 se encuentra una propuesta de mecanismo para la síntesis directa de  $H_2O_2$  en presencia de catalizadores de PdAu.



**Figura 3.8:** Mecanismo de formación de  $H_2O_2$  sobre nanopartículas de PdAu [110].



El mecanismo de reacción propuesto en el caso del catalizador de PdAu presentaría las siguientes etapas:

- 1) Adsorción no disociativa de  $O_2$  sobre la superficie de Au@Pd (111).
- 2) Adsorción disociativa de  $H_2$  sobre la superficie de Au@Pd (111). En este caso, el  $H_2$  se adsorbería preferencialmente sobre el Pd, ya que la reacción es más favorable termodinámicamente.
- 3) Hidrogenación de  $O_2$ . Esta reacción daría lugar a la formación de especies  $OOH^*$  (MR-1). En este momento, una segunda hidrogenación daría lugar a la formación de  $H_2O$  y  $O_2$  (MR-2), pero en lugar de ello, se produce la disociación de las especies  $OOH^*$  (MR-3) y posterior desorción. A continuación, la especie  $OOH^*$  se adsorbe de nuevo pero el oxígeno no hidrogenado se encuentra unido al Pd (MR-4).
- 4) Hidrogenación de  $OOH^*$  a  $H_2O_2$ . Una vez formada la especie intermedia  $OOH^*$ , la siguiente hidrogenación daría lugar a  $H_2O_2$  (MR-5) o a dos grupos OH (MR-6), siendo posible también la disociación de la especie  $OOH^*$  (MR-3').
- 5) Desorción de  $H_2O_2$ . Por último, se desorbe el  $H_2O_2$ , dando lugar a nuestra especie oxidante. En esta última etapa también puede producirse la disociación de la especie aún adsorbida, dando lugar a dos grupos OH (MR-7).

A pesar de que durante los últimos años se ha estudiado el mecanismo de la reacción y también se han publicado numerosos trabajos en los que nanopartículas de paladio catalizan la síntesis directa de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$ , el estado de oxidación más favorable continúa siendo un tema de debate. Mientras que los estudios de diversos autores y, especialmente, los del grupo de Choudhary y col. [113-115] defienden que las especies más activas y selectivas son las de PdO, otros autores consideran que el paladio metálico es el más activo [111, 116, 117]. Incluso, en otros estudios, se ha propuesto que las nanopartículas más activas serían aquellas en las que la superficie está oxidada y el interior permanece en su forma metálica [118]. Por lo tanto, no existe un consenso para determinar qué especie es la más activa para la síntesis de  $H_2O_2$ . En este sentido, la variedad de estudios que avalan unos y otros resultados podría ser debida a que, aunque parece que las especies de Pd metálico son realmente las más activas, estas no sólo son capaces de generar  $H_2O_2$ , sino que también son capaces de reducir el  $H_2O_2$  para formar  $H_2O$ , por lo que su capacidad neta para formar  $H_2O_2$  podría estar por debajo de la alcanzada por las especies de PdO [113]. Teniendo en cuenta la diversidad de resultados, es difícil determinar la especie de paladio más adecuada para llevar a cabo la reacción, más teniendo en cuenta que el disolvente empleado, la relación  $H_2/O_2$ , así como la adición o no de promotores ácidos, pueden tener una influencia notable en el estado de oxidación de las especies de paladio [100]. Asimismo, estudios recientes han demostrado que la formación de  $H_2O_2$  puede afectar también al estado de oxidación de las NPs, teniendo en cuenta su condición de oxidante fuerte [119].

Por otra parte, el tamaño de nanopartícula de paladio podría tener un importante efecto en la eficiencia de la reacción de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este sentido, los resultados obtenidos por Melada y col. [120] muestran que el tamaño de nanopartícula óptimo para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estaría en torno a 8 nm. Los autores observaron que nanopartículas en torno a 4-5 nm daban peor selectividad, hecho que atribuyeron a la existencia de centros catalíticos de alta energía que daban lugar a la quimisorción disociativa del  $\text{O}_2$ , generando agua [121]. En el caso de las nanopartículas de mayor tamaño (~15 nm), su peor actividad catalítica se puede relacionar con una menor dispersión de la fase activa y, por lo tanto, con un menor número de centros activos. En esta línea, un reciente estudio de Moreno y col. [122] ha revelado que catalizadores basados en la deposición de nanopartículas de Pd/Au con un tamaño de partícula grande (~130 nm) sobre TS-1 son también catalíticamente activos en la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , concluyendo que las propiedades físico-químicas del catalizador, así como su composición y las condiciones de reacción pueden tener una influencia notable en los resultados catalíticos. Aun así, la optimización de los parámetros de síntesis de nanopartículas es esencial ya que permite obtener tamaños de partícula adecuados que darán lugar a la obtención de mejores resultados catalíticos.

Dada la importancia de este proceso, al igual que en el caso de la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante los últimos años la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  mediante el empleo de nanopartículas metálicas ha sido profundamente estudiada, lo que ha permitido encontrar *a priori* las mejores condiciones de reacción. En concreto, como disolvente de reacción se suele usar comúnmente agua o alcoholes, dependiendo de la aplicación que se vaya a dar al  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada. Sin embargo, el uso de metanol como disolvente orgánico permite solubilizar mayores cantidades de  $\text{O}_2$ , dando lugar a un aumento notable de la selectividad y del rendimiento en la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aumentando la vida útil del catalizador [123]. Otro factor clave sería la cantidad de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  introducidos en el reactor. A este respecto, en la actualidad no existe un consenso sobre cuál es la relación  $\text{O}_2/\text{H}_2$  óptima para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mientras que autores como Chinta y Lunsford consideran que un ratio  $\text{O}_2/\text{H}_2 > 1$  da lugar a bajas selectividades en la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [116], otros autores establecen que la cantidad de  $\text{O}_2$  alimentada al reactor tiene que ser en torno a 3-20 veces superior a la cantidad de  $\text{H}_2$  [124, 125]. Incluso, otros autores establecen que la relación idónea sería 1/1 [126]. Por todo ello, el estudio de la relación  $\text{O}_2/\text{H}_2$  óptima resulta clave para llevar a cabo la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En cuanto a la temperatura del proceso, al igual que en el caso de la epoxidación de propileno, existe un amplio rango de temperaturas en las que se puede llevar a cabo la síntesis, aunque comúnmente se realiza a temperaturas entre 2 y 60°C [93, 99, 127, 128]. En este sentido, es importante tener en cuenta que una menor temperatura de reacción implica una mayor solubilidad del  $\text{H}_2$  en el medio y, además, minimiza la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado [129], aunque la actividad catalítica disminuye [98].

Por otro lado, el empleo de  $\text{CO}_2$  como disolvente o co-solvente, tanto en condiciones subcríticas como supercríticas, podría ser beneficioso para el rendimiento de la reacción. Entre las ventajas que supondría su uso en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  destacarían los siguientes: (i) tanto  $\text{H}_2$  como  $\text{O}_2$  son totalmente miscibles en  $\text{CO}_2$  a temperaturas superiores a  $31^\circ\text{C}$  [130], (ii) el rango de concentraciones en las que las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  son explosivas es menor que en el caso de las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ , tanto a presión atmosférica como a altas presiones [89, 131], (iii) la presencia de agua en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  da lugar a ácido carbónico, lo que aumenta la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada [132] y (iv) el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es menos soluble en  $\text{CO}_2$  que en metanol o agua, por lo que tras su formación se separaría rápidamente, minimizando su degradación por reacciones secundarias [83]. Por lo tanto, el empleo de  $\text{CO}_2$  como disolvente permitiría trabajar en condiciones de reacción más seguras, a la vez que daría lugar a rendimientos más elevados debido a que mejoraría el contacto entre el catalizador y los reactivos, evitando la necesidad de adicionar ácidos en la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Existen en bibliografía diversos ejemplos en los que se usa  $\text{CO}_2$  como disolvente para llevar a cabo la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , mediante el empleo de catalizadores heterogéneos basados en paladio. En concreto, Chen y col. [133] demostraron que con el empleo de  $\text{CO}_2$  supercrítico se obtienen rendimientos superiores al 20% en la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el empleo de catalizadores basados en la deposición de Pd y Pt sobre TS-1. Además, el grupo de Hutchings y col. han mostrado durante los últimos años que la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede llevarse a cabo en atmósfera de  $\text{CO}_2$  con el uso de nanopartículas de Pd y Au depositadas sobre distintos soportes, alcanzando resultados muy prometedores [134-137].

#### 3.1.4 – Síntesis de PO a partir de $\text{H}_2\text{O}_2$ generada *in-situ*

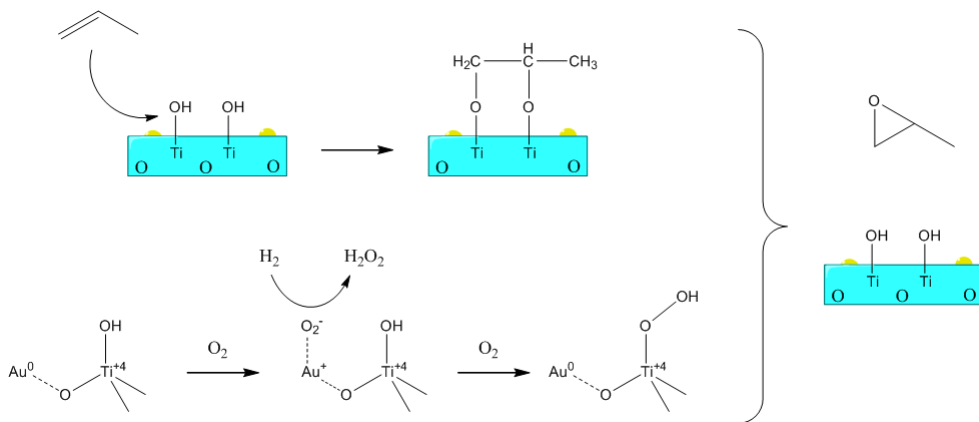
Teniendo en cuenta los resultados comentados relacionados con la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , así como con la síntesis de PO a partir de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sería muy interesante desarrollar un proceso en el que ambas reacciones se lleven a cabo en un proceso *one-pot* en una sola etapa de reacción, empleando un único catalizador bifuncional. Para ello, será necesario encontrar las condiciones de reacción que sean beneficiosas tanto para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como para la de PO.

Los resultados obtenidos por el grupo de Haruta y col., a finales del siglo pasado [138, 139], demostraron que la deposición de nanopartículas de oro sobre titanía permitía obtener un catalizador bifuncional capaz de llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, en fase gas, a presión atmosférica y en ausencia de disolvente, con selectividades a PO superiores al 95%, aunque con conversiones de propileno por debajo del 3%. Además, se comprobó que otros metales nobles, como Cu, Ag, Pd o Pt, no eran capaces de llevar a cabo el proceso en estas condiciones de reacción, siendo la actividad

catalítica de las nanopartículas de oro fuertemente dependiente de su tamaño. En concreto, los resultados demostraban que aquellas nanopartículas con un tamaño de entre 2 y 5 nm eran las más activas [140], mientras que aquellas con un tamaño diferente daban lugar mayoritariamente a propano como producto de reacción [141].

Estos resultados previos fueron el punto de partida de numerosos estudios con el objetivo de llevar a cabo la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , empleando  $\text{TiO}_2$  como soporte para las nanopartículas de Au. Sin embargo, aunque en la actualidad hay grupos que siguen trabajando en esta línea de investigación debido a las elevadas selectividades obtenidas [142, 143], este tipo de catalizadores sufre un fuerte proceso de desactivación y su actividad catalítica disminuye drásticamente con el tiempo de reacción [11, 144].

Algunos estudios han intentado esclarecer el mecanismo de reacción cuando intervienen catalizadores Au/ $\text{TiO}_2$ , lo que ha permitido su optimización. Así, el mecanismo de formación de PO más aceptado hasta el momento se compone de tres etapas: (i) adsorción de propileno en forma de especie propoxi bidentada en los sitios de unión de la titania cerca de nanopartículas de oro, (ii) formación de especies hidroperóxido sobre nanopartículas de oro que se encuentran próximas a titanio con coordinación tetraédrica y (iii) desorción de las especies propóxido ayudada por las especies de hidroperóxido, formando PO y devolviendo a la titania a su estado inicial [144-146]. En la Figura 3.9 se muestra el mecanismo de reacción.



**Figura 3.9:** Formación de PO en catalizadores de Au/Ti-SiO<sub>2</sub> a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* [144, 146].

Además, este mecanismo de reacción explicaría la desactivación que se observa cuando se emplean este tipo de catalizadores, teniendo en cuenta que la formación del hidroperóxido resulta importante en el proceso de desorción de las especies propóxido, estando ligada la desactivación del catalizador con la formación de especies derivadas del propóxido que no han sido desorbidas completamente. Los resultados obtenidos también revelaron que la presencia de bajas cantidades de Au podrían ser beneficiosas para la reacción, ya que las nanopartículas de Au que no se encuentren situadas cerca de  $Ti^{+4}$  tienen una gran actividad para la formación de agua, siendo importante, por lo tanto, tener una buena dispersión de las nanopartículas metálicas [147].

Durante los últimos años, al igual que en el caso del paladio, distintos autores han investigado el estado de oxidación del oro que está implicado en la producción de la especie oxidante que permite la síntesis de PO a partir de propileno,  $H_2$  y  $O_2$ . Los resultados coinciden en que el oro metálico sería la especie activa en el proceso de formación del agente oxidante. En concreto, Boronat y col. [148] concluyeron que el primer paso para la formación del agente oxidante, es decir, la adsorción disociativa del hidrógeno, se produce sobre átomos de oro situados en los bordes o esquinas de la nanopartícula de oro, los cuales muestran una baja coordinación y un estado de oxidación neutro. Por otra parte, los diferentes estudios mostraron igualmente que la especie de  $Au^+$  cataliza reacciones de hidrogenación de alquenos [149, 150], siendo su presencia contraproducente. Por último, la especie  $Au^{+3}$  no sería activa en la reacción, aconsejándose su reducción a  $Au^0$  antes o durante el proceso de reacción [149, 151].

Debido a la desactivación que se observa en los catalizadores basados en titania, y teniendo en cuenta la elevada actividad catalítica de la TS-1 para la epoxidación de propileno en presencia de  $H_2O_2$ , recientemente se han realizado estudios relacionados con las propiedades catalíticas de materiales basados en la deposición de nanopartículas de Au sobre TS-1. Además, es importante considerar que los catalizadores TS-1 son altamente silíceos, lo que aconseja su uso, ya que un reciente estudio desarrollado por Ntainjua y col. [152] ha mostrado que el empleo de sílice como soporte de nanopartículas metálicas para la síntesis de  $H_2O_2$  da lugar a mejores resultados respecto a los obtenidos con titania o alúmina. En cuanto a la producción de óxido de propileno, se considera que las nanopartículas de oro más activas cuando se emplea TS-1 como soporte, son aquellas cuyo tamaño está entre 1-2 nm, alcanzándose también las mayores selectividades [153, 154].

Por otra parte, para poder estudiar en detalle el mecanismo de esta reacción, es importante enfatizar que en toda reacción *one-pot* existe una etapa más lenta que será la que limite la velocidad de la reacción global. En este caso concreto, considerando la elevada actividad catalítica que muestra la TS-1 para llevar a cabo reacciones de epoxidación en presencia de  $H_2O_2$ , todo parece indicar que la etapa lenta debe ser la síntesis del oxidante.

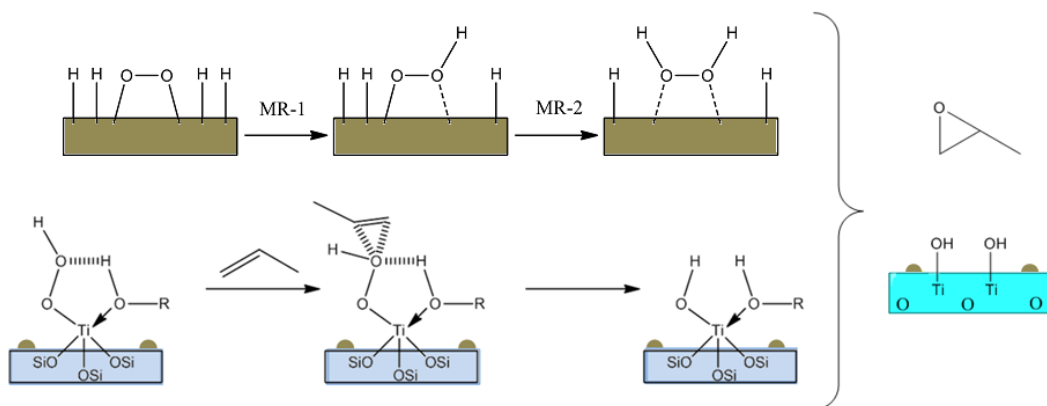
Sin embargo, la mayoría de los autores coincide [141, 146, 155-157] en que la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como intermedio de reacción podría no ser estrictamente necesaria, sino que el paso intermedio de la reacción global podría ser la formación de la especie  $\text{Ti-OOH}$ .

Debido a esto, no es de extrañar que diversos autores discutan acerca de cuál es la etapa limitante de la velocidad, si la formación de la especie de  $\text{Ti-OOH}$  o la reacción de epoxidación. En concreto, autores como Zwijnenburg y col. [158] o Panyaburapa y col. [159] mantienen que el paso limitante de la reacción es la epoxidación de propileno, debido a la dificultad de abstraer el O de la especie activa de titanio ( $\text{Ti-OOH}$ ) para formar el epóxido. Por el contrario, otros autores, como Taylor y col. [160], Nijhuis y col. [161], Monnier y col. [162] o Chen y col. [150] consideran que la formación del peróxido es la etapa limitante de la velocidad de reacción, como consecuencia de la etapa en la que se produce la adsorción disociativa del hidrógeno en la nanopartícula metálica.

No obstante, aunque es cierto que la energía necesaria para llevar a cabo la extracción del oxígeno de la especie activa de titanio es muy elevada (142.3 kJ/mol) [159], el mecanismo de reacción propuesto para la reacción global en la Figura 3.9 considera que la formación de la especie de  $\text{Ti-OOH}$  es imprescindible, no sólo para la formación del epóxido, sino que también para ayudar a la desorción que da lugar al PO. De esta forma, según este mecanismo, la reacción limitante de la velocidad global será la formación del peróxido [145], siendo por tanto su concentración en el medio de reacción muy baja, ya que se consumirá rápidamente para dar lugar a productos derivados de la oxidación del propileno.

Sin embargo, aunque la selectividad del proceso es muy elevada, las condiciones de reacción empleadas, a presión atmosférica y con mezclas muy diluidas (comúnmente  $10 \text{ H}_2 / 10 \text{ O}_2 / 10 \text{ C}_3 = 70 \text{ Inerte}$ ), hacen que la conversión de propileno suela ser muy baja, disminuyendo la selectividad al aumentar la conversión. Por ello, a pesar de que en los últimos años tanto Haruta y col. [163-165] como otros grupos [143, 166-168] han llevado a cabo importantes mejoras mediante la optimización del catalizador y de las condiciones de reacción, el empleo de esta metodología a nivel industrial está todavía lejos de ser aplicada.

Por otra parte, el mecanismo global de reacción implicado en la formación de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, empleando catalizadores  $\text{Pd@TS-1}$  en fase líquida tampoco se conoce con exactitud. Sin embargo, es posible plantearlo teniendo en cuenta los mecanismos individuales de formación de PO sobre titanio y de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre paladio, los cuales ya se explicaron con anterioridad (Figuras 3.3, 3.4 y 3.7). El mecanismo global se podría resumir en las siguientes etapas: (i) quimisorción no disociativa del oxígeno sobre las nanopartículas de paladio, con la posterior formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la reacción con hidrógeno, (ii) formación de la especie activa de 5 miembros de  $\text{Ti-OOH}$  y (iii) reacción de la especie activa de titanio con propileno para dar lugar a PO, devolviendo la TS-1 a su estado inicial (Figura 3.10).



**Figura 3.10:** Posible mecanismo de formación de PO en catalizadores de Pd@TS-1 a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* [43-45, 110, 169]

Teniendo esto en cuenta, la reacción de formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría también llevarse a cabo en reactores de tipo batch, trabajando a presiones por encima de la atmosférica, dando lugar *a priori* a mayores conversiones, con temperaturas mucho más suaves (~50°C). Los primeros estudios de la epoxidación de propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, mediante el empleo de catalizadores basados en paladio y en fase líquida, se pueden encontrar en diferentes patentes de aplicación [170] y en los trabajos realizados por Hölderich y col. [171-173]. En ellos se confirma que, al igual que en el caso de la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pequeñas cantidades de platino ( $R_{Pd/Pt} \sim 5-10$ ) dan lugar a mejores resultados catalíticos en la reacción de formación directa de PO. Por otra parte, al contrario de lo observado cuando la reacción tiene lugar en fase gas, la adición de pequeñas cantidades de Au parece tener un efecto negativo en la reacción, aumentándose en gran medida la generación de propano [173].

Basándose en estos resultados, el grupo de Jenzer y col. [174] empleó este tipo de catalizadores en un reactor de lecho fijo en presencia de metanol como disolvente y a elevadas presiones (50 bar), llevando a cabo la reacción en continuo, a 43°C. Sus resultados mostraban que, a tiempos cortos, era posible alcanzar conversiones en torno al 3.5% y con selectividades superiores al 99%. No obstante, el catalizador se desactivaba rápidamente con el tiempo, observándose grandes cantidades de metanoato de metilo, obtenido a partir de la oxidación del metanol con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formada durante la reacción. Igualmente, observaron un aumento de la actividad catalítica al emplear CO<sub>2</sub> en lugar de N<sub>2</sub> como gas inerte en la reacción, efecto que se veía resaltado cuando se aumentaba la presión. Como ya hemos comentado con anterioridad, el CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas permite obtener la presencia de una sola fase de reacción, lo que elimina las limitaciones asociadas a la

transferencia de masa entre fases diferentes. De esta forma, se aumenta la concentración de los reactivos en los centros catalíticos del catalizador, resultando en un incremento de la actividad catalítica.

En este sentido, estudios de Danciu y col. [175], empleando un catalizador de Pd@TS-1, también mostraron los beneficios que supone la utilización de CO<sub>2</sub> como único disolvente de la reacción, alcanzando selectividades superiores al 90% con niveles de conversión en torno al 7.5%. Con posterioridad, un estudio desarrollado por Chen y Beckman [176] demostró que aunque la presencia de pequeñas cantidades de metanol y agua como co-solventes disminuían la eficiencia de la reacción debido a la obtención de productos de apertura de anillo, la adición de inhibidores de acidez permitía controlar no sólo la reacción de apertura del epóxido, sino que también daba lugar a un descenso notable de la generación de propano, por lo que se podían alcanzar conversiones de propileno superiores al 20% con selectividades del 80%.

Los resultados obtenidos mediante el empleo de CO<sub>2</sub> como medio de reacción han demostrado su positiva aplicabilidad no sólo en las reacciones individuales de síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de epoxidación de propileno, sino también en la síntesis *one-pot* de óxido de propileno a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*. Además, teniendo en cuenta el menor rango de explosividad para mezclas H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> respecto a mezclas H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [89, 131], el empleo de CO<sub>2</sub> como medio de reacción supondría no sólo una posible mejora a nivel catalítico, sino también en seguridad.



### 3.2 – Objetivos

En la actualidad, existe un creciente interés en desarrollar un proceso que permita obtener directamente óxido de propileno mediante la epoxidación del propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en una sola etapa de reacción. Sin embargo, las bajas selectividades y conversiones observadas en el proceso, así como la necesidad de extremar las precauciones cuando se emplean mezclas de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  son determinantes para que en la actualidad no exista un proceso industrial válido basado en este sistema.

Para lograrlo, sería conveniente desarrollar un catalizador bi-funcional óptimo capaz de llevar a cabo tanto la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como la epoxidación del propileno, en un proceso *one-pot* seguro, reduciendo los costes asociados mediante la eliminación de etapas de purificación de reactivos intermedios [177].

Por todo ello, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

- Estudio de la actividad catalítica de la TS-1 para la producción de PO, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente de oxidación. Influencia del método de síntesis en la actividad de la zeolita TS-1.
- Síntesis y caracterización de catalizadores bi-funcionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas (Au, Pd, Pd/Au, Pd/Pt) sobre materiales zeolíticos, los cuales deberían ser capaces de llevar a cabo tanto la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  como la epoxidación del propileno.
- Evaluación catalítica de los materiales bi-funcionales en la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* en condiciones tipo batch.
- Influencia de diferentes condiciones de reacción (temperatura, disolvente, tiempo, catalizador empleado...), así como uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico, buscando la optimización del proceso reactivo.

### 3.3 – Procedimiento Experimental

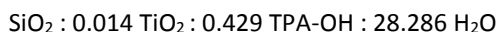
Durante el presente capítulo se ha procedido a la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad de diferentes catalizadores heterogéneos bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas sobre el material zeolítico titanio silicalita-1 (TS-1). Estos materiales podrían permitir llevar a cabo la síntesis de óxido de propileno (PO) a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, en un proceso de tipo *one-pot*.

El procedimiento de síntesis de la zeolita TS-1, material que actúa tanto como soporte de las nanopartículas metálicas, así como catalizador de epoxidación, resulta clave para la optimización de los resultados catalíticos. Es por ello que, durante la presente tesis, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades físico-químicas y catalíticas de diferentes materiales TS-1 obtenidos a través de diferentes metodologías de síntesis descritas en bibliografía, con el objetivo de obtener un catalizador lo más activo posible por medio de un proceso de síntesis reproducible.

#### 3.3.1 – Síntesis de TS-1 nanocristalina

##### 3.3.1.1. Síntesis de Taramasso

En este caso, la síntesis se lleva a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito en la patente original de la zeolita TS-1 [39]. En concreto, 0.156 g de tetraetil ortotitanato ( $\text{TEOTi}$ , Aldrich) se añaden lentamente sobre 10 g de tetraetil ortosilicato ( $\text{TEOS}$ , Aldrich) a  $35^\circ\text{C}$  y en agitación vigorosa. A continuación, se adicionan 10.44 g de hidróxido de tetrapropilamonio ( $\text{TPA-OH}$  40% p/p en agua, Alfa Aesar) lentamente y en continua agitación, para prevenir la hidrólisis. Durante la síntesis se genera etanol debido al proceso de hidrólisis, tanto de la fuente de sílice como de titanio, por lo que la mezcla se mantiene en agitación hasta evaporar la cantidad generada de etanol (9.084 g). Por último, se añade agua hasta restaurar el volumen inicial, siendo las relaciones molares:



Una vez preparado el gel de síntesis, se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a  $175^\circ\text{C}$  durante 48h a presión autógena, en condiciones dinámicas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a  $100^\circ\text{C}$  durante la noche. Por último, el sólido se calcina en mufla, siguiendo el programa detallado en la Figura 3.11.

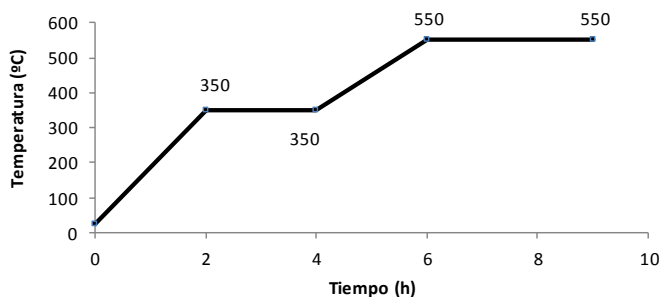
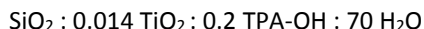


Figura 3.11. Programa de calcinación de la zeolita titanio silicalita-1.

### 3.1.1.2. Síntesis de van der Pol

La síntesis se realiza siguiendo el procedimiento experimental descrito por van der Pol y col. [46, 178] En concreto, 0.19 g de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , Aldrich) se añaden lentamente sobre 10 g de TEOS. La mezcla se calienta a 35°C y se mantiene en agitación durante 30 min. A continuación, la mezcla se enfría en un baño de hielo y se prepara la disolución de TPA-OH. Para ello, 4.88 g de TPA-OH 40% p/p se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$ , enfriándose esta disolución en un baño de hielo, añadiéndose gota a gota y en agitación a la anterior mezcla. A continuación, el gel de síntesis resultante se calienta a 80°C durante 4h, tiempo durante el cual se añaden pequeñas cantidades de agua, para evitar que solidifique. En este tiempo se evaporan etanol e isopropanol, formados durante la hidrólisis a partir de las fuentes de titanio y silicio. Al final, se añade agua hasta obtener un gel de síntesis de composición:



El gel de síntesis se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 175°C durante 48h a presión autógena, en condiciones estáticas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en mufla, con el programa de calcinación antes mostrado en la Figura 3.11.

### 3.1.1.3. Síntesis de Park

La síntesis se lleva a cabo a partir del procedimiento experimental descrito por Park y col. [71]. Para ello, 0.28 g de tetrabutil ortotitanato (TBOT, Aldrich) se añaden lentamente y en agitación constante sobre 10 g de TEOS. A continuación, se adicionan lentamente y con agitación vigorosa 21.96 g de TPA-OH 20% p/p (Aldrich). El gel formado se calienta a 65°C durante 3h para evaporar los alcoholes producidos a partir de las fuentes de sílice y titanio. Tras 3h en agitación, se añaden 60 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , obteniéndose un gel de síntesis de composición:

SiO<sub>2</sub> : 0.017 TiO<sub>2</sub> : 0.45 TPA-OH : 35 H<sub>2</sub>O

La mezcla obtenida se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 175°C durante 96h a presión autógena, en condiciones dinámicas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se centrifuga, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en mufla, con el programa de calcinación descrito en la Figura 3.11.

#### 3.1.1.4. Síntesis de Khomane (Síntesis micelar)

En este caso, la preparación de los nanocristales de TS-1 se lleva a cabo mediante la combinación de metodologías micelares e hidrotermales [179]. En concreto, 1.0 g de monolaurato de polioxietilensorbitán (Tween 20, Aldrich) se disuelve en 18 g de agua destilada. A continuación, se añaden en agitación constante 9.68 g de TPA-OH 32% p/p, seguido por la adición de 18 g de TEOS. Después de 1h, se añaden, gota a gota y en agitación vigorosa, 0.904 g de tetra n-butil titanato (TNBT, Aldrich), disueltos previamente en 4.56 g de isopropanol (IPA, LC-MS Chromasolv, Aldrich), obteniéndose un gel de síntesis de composición:

SiO<sub>2</sub> : 0.031 TiO<sub>2</sub> : 0.173 TPA-OH : 12.45 H<sub>2</sub>O : 0.009 Tween 20 : 0.88 IPA

Después de 1h con agitación vigorosa, el gel de síntesis se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 160°C durante 18h a presión autógena, en condiciones estáticas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se recupera por centrifugación, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en mufla, siguiendo el programa mostrado en la Figura 3.11.

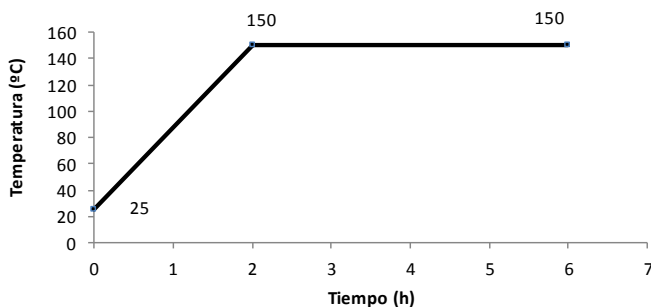
### 3.3.2 – Deposición de nanopartículas metálicas

Durante la presente tesis se han preparado, caracterizado y evaluado la actividad de distintos catalizadores que contienen nanopartículas de Pd, Pt y Au, así como sus combinaciones, con el fin de obtener los mejores resultados posibles.

#### 3.3.2.1 – Preparación de catalizadores Pd(Pt)@TS-1

Los catalizadores de Pd(Pt)@TS-1 se preparan empleando la metodología descrita por Hancu y col. [180] En concreto, para la preparación de un catalizador que contiene 0.2% Pd y 0.02% Pt, se introduce en un matraz de fondo redondo 1 g de TS-1 calcinada previamente y se añaden 5 ml de agua desionizada, calentándose la suspensión a 80°C en agitación. Una vez alcanzada la temperatura programada, se adicionan 36 µl de una disolución acuosa 15% p/p de nitrato de tetramin paladio (II) ([Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Strem Chemicals) y 0.34 mg de cloruro de tetramin platino (II), ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, Aldrich), manteniendo la suspensión en agitación a 80°C durante 24h. A continuación, el sólido obtenido se filtra, se lava con agua

desionizada y se seca a 60°C durante la noche. Por último, el catalizador se calcina en mufla, siguiendo el programa descrito en la Figura 3.12.

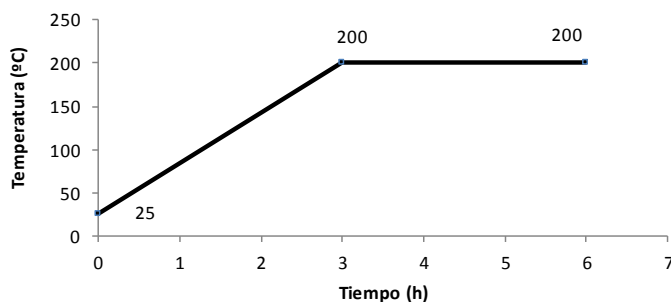


**Figura 3.12.** Programa de calcinación de los catalizadores Pd(Pt)@TS-1.

En el caso de los catalizadores que solo tienen paladio, el procedimiento es el mismo sin adicionar el complejo de platino. El acrónimo seguido para nombrar estos catalizadores durante la presente tesis es PdxxPtyy@TS-1, siendo xx e yy indicativos de la cantidad de metal, en porcentaje en peso, que ha sido depositado sobre el soporte de TS-1. Por ejemplo, 02, 04, 05 y 10 correspondería a 0.2% p/p, 0.4% p/p, 0.5% p/p y 1% p/p de metal, respectivamente.

### 3.3.2.2 – Preparación de catalizadores Pd(Au)@TS-1

Este tipo de catalizadores se preparan siguiendo la metodología descrita por Dimitratos y col. [181]. En concreto, para la preparación de un catalizador bifuncional Pd(Au)@TS-1 con un contenido de 1% en peso de paladio y oro, se disuelven 16.6 mg de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , ABCR) y 20 mg de ácido tetracloroáurico trihidrato ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) en 0.5g y 1 g de agua, respectivamente. Entonces, las dos disoluciones se añaden a una disolución acuosa recién preparada 1% en peso de alcohol de polivinilo (Aldrich, PVA/(Au + Pd) (p/p) = 1.2), seguido por la adición de 7.2 g de una disolución acuosa 0.1M de boro hidruro sódico (Aldrich,  $\text{NaBH}_4$ /(Au + Pd) (mol/mol) = 5). Después de 30 min con agitación vigorosa, la disolución se acidifica hasta pH=1 con ácido sulfúrico, añadiéndose 1 g de TS-1 previamente calcinada. Después de 2 h en agitación, el sólido se filtra, se lava con agua desionizada hasta pH=7 y se seca a 100°C durante la noche. Por último, el catalizador se calcina en mufla, siguiendo el programa detallado en la Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Programa de calcinación de los catalizadores Pd(Au)@TS-1.

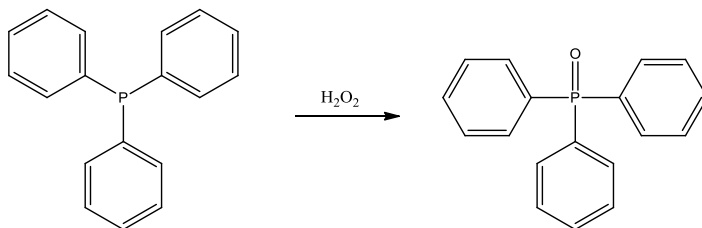
El procedimiento de calcinación se lleva a cabo a 200°C debido a que los catalizadores calcinados a esta temperatura presentan la mayor actividad catalítica en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a pesar de que el PVA no se elimina totalmente a esta temperatura. El PVA actúa como encapsulador de las nanopartículas metálicas, evitando su aglomeración durante la reacción, por lo que la calcinación se lleva a cabo a menores temperaturas [182]. El acrónimo seguido para nombrar estos catalizadores durante la presente tesis es  $\text{PdxxAu}_{yy}\text{@TS-1}$ , siendo xx e yy indicativos de la cantidad de metal, en porcentaje en peso, que ha sido depositado sobre el soporte de TS-1. Por ejemplo, 02, 04, 05 y 10 correspondería a 0.2% p/p, 0.4% p/p, 0.5% p/p y 1% p/p de metal, respectivamente.

### 3.3.3 – Evaluación catalítica de los materiales. Reacciones tipo test

#### 3.3.3.1 – Epoxidación de 1-hexeno con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida en presencia de TS-1

La reacción tipo test de epoxidación de 1-hexeno se ha llevado a cabo en la presente tesis en reactores de vidrio de 2 mL de capacidad, con agitación magnética y controlando la temperatura de reacción mediante una placa calefactora. Los experimentos, a no ser que se diga lo contrario, han sido llevados a cabo empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida como oxidante y a 55°C de temperatura, empleando nonano como patrón interno. En cada reacción test se añadieron 10 mg de catalizador, 1.2 g de metanol, 140 mg (1.6 mmol) de 1-hexeno y, finalmente, 40 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% p/p (0.4 mmol). La adición de este último reactivo se realiza cuando el reactor se encuentra ya a la temperatura de reacción, por lo que su adición se corresponde con el inicio de la misma. Durante la reacción se tomaron alícuotas a diferentes tiempos, que fueron analizadas por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo de gases Fisons GC 8000 que utiliza un detector tipo FID y una columna Rtx-Wax de 60 m, 0.25 mmID y 0.25  $\mu\text{m}$  df.

La determinación de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en cada alícuota se realiza mediante la adición de trifenilfosfano (TFF) en exceso. El trifenilfosfano se oxida rápidamente en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando óxido de trifenilfosfano (TFFO) [183], según la siguiente reacción:



**Figura 3.14.** Reacción de oxidación del trifenilfosfano con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Al ser una reacción de estequiometría 1:1, la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en el medio se puede calcular mediante la cuantificación del TFFO por cromatografía gaseosa.

### 3.3.3.2 – Epoxidación de propileno con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida en presencia de TS-1

La reacción tipo test de epoxidación de propileno se ha llevado a cabo en la presente tesis en reactores de vidrio de 2 mL de capacidad, con agitación magnética y controlando la temperatura de reacción mediante una placa calefactora. Los experimentos, a no ser que se indique lo contrario, han sido llevados a cabo empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida como oxidante y a  $60^\circ\text{C}$  de temperatura. En cada reacción test se añadieron 2.5 mg de catalizador en 1.2 g de metanol, empleando mesitileno como patrón interno. A continuación, se añadieron 350 mg de propileno en fase líquida (690  $\mu\text{L}$ , 8.33 mmol) y, finalmente, 40 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% p/p (0.4 mmol). Al igual que en el caso anterior, la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realiza cuando el reactor ya se encuentra a la temperatura de reacción, por lo que su adición se corresponde con el inicio de la misma. Durante la reacción se tomaron alícuotas a diferentes tiempos, que fueron analizadas en el mismo equipo que el caso anterior.

Al igual que con el 1-hexeno, la determinación del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , presente en las alícuotas tomadas durante la reacción, se realiza mediante la adición de trifenilfosfano y la cuantificación de su óxido mediante cromatografía de gases (Figura 3.14).

### 3.3.3.3 – Epoxidación de propileno con $\text{H}_2\text{O}_2$ generada *in-situ* en presencia de catalizadores bifuncionales del tipo $\text{Pd}(\text{M})@\text{TS}-1$

Las reacciones de epoxidación de propileno se han llevado a cabo en la presente tesis en un reactor de acero inoxidable 316, con agitación magnética y controlando la temperatura de reacción mediante una placa calefactora. En el interior del reactor introducimos una camisa de teflón, para evitar el contacto de la mezcla de reacción con las paredes metálicas del reactor que podrían dar lugar a la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada, siendo el volumen final de reacción de 17.5 ml. En cada reacción se introducen 15 mg de catalizador en 0.2 g de disolvente. A continuación, se adiciona una mezcla de propileno/propano hasta alcanzar una presión de 6 bares (50/50% volumen, 2 mmol de propileno), seguido de la adición de  $\text{CO}_2$  hasta su presión de vapor (~55 bar). Por último, se adicionan cantidades conocidas de oxígeno e hidrógeno mediante el empleo de buretas de gases a alta presión, calentando la mezcla de reacción hasta la temperatura deseada. Las reacciones se llevaron a cabo, a no ser que se diga lo contrario, durante 5h, considerando la adición de hidrógeno como punto de inicio de la reacción. Al final de la misma, el reactor se enfría mediante el empleo de una mezcla acetona-hielo, liberándose la presión lentamente, recuperando los gases de reacción en una bolsa de gases, para ser analizados por cromatografía gaseosa, empleando el etano como patrón interno. La parte líquida de reacción se recupera mediante la adición 3-pentanona, empleando mesitileno como patrón interno.

La composición de la parte líquida se determina mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Permabond FFAP de 60 m, 0.10 mm ID y 0.10  $\mu$  df. La composición de la parte gaseosa se analiza empleando un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC que trabaja con dos canales independientes. El primero de ellos emplea un detector de conductividad térmica (TCD) y tres columnas: Hayesep N, Hayesep Q y molsieve 13X, usando argón como gas portador. El segundo utiliza dos detectores FID y tres columnas diferentes: una columna CP-Wax (1 m y 0.32 mm ID), una CP-Porabond Q (25 m y 0.32 mm ID) y otra CP-Wax (5 m y 0.32 mm ID).



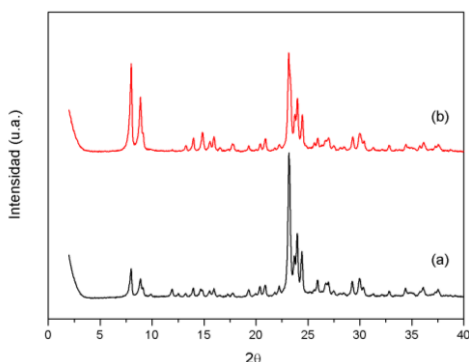
### 3.4 – Resultados

Los catalizadores TS-1 sintetizados durante la presente tesis se han preparado mediante diferentes procedimientos experimentales y han sido caracterizados para determinar sus propiedades físico-químicas, las cuales podrían tener un efecto sobre la actividad del material. Es por ello que resulta especialmente importante su análisis con el objetivo de optimizar su actividad catalítica.

#### 3.4.1 – Caracterización de catalizadores TS-1

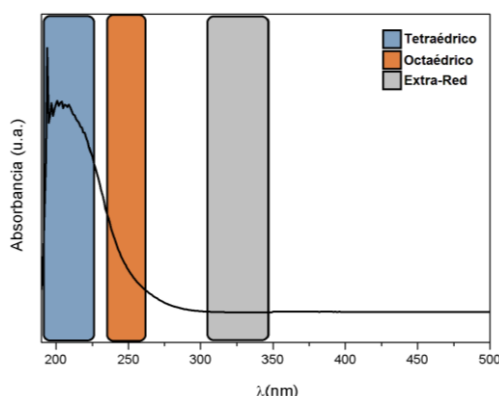
##### 3.4.1.1 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida *ex-situ*

Como ya se ha visto en la introducción, no sólo la TS-1, sino también otros materiales que contengan titanio en coordinación tetraédrica, tales como Ti-SiO<sub>2</sub>, Ti-MCM-41 [57] o Ti-ITQ-2 [184] son capaces de llevar a cabo reacciones de epoxidación. Sin embargo, la alta actividad catalítica de la zeolita TS-1, empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, no solamente está relacionada con la existencia de centros activos basados en titanio tetraédrico, sino también por el entorno hidrófobo de dichos centros activos, por el diámetro de poro de  $\sim 5.5$  Å, así como por los canales tridimensionales uniformes característicos de este material zeolítico con topología MFI [58]. Por ello, todos los materiales sintetizados se han caracterizado mediante la técnica de difracción de RX, con el objetivo de garantizar la obtención de la estructura cristalina deseada. En la Figura 3.15 se puede observar el difractograma de RX de este tipo de materiales antes y después de la calcinación.



**Figura 3.15.** Difractogramas de RX de un catalizador TS-1: (a) Recién sintetizado, (b) calcinado.

Es importante remarcar que el titanio debe estar presente en coordinación tetraédrica para que sea catalíticamente activo en reacciones de oxidación, por lo que la coordinación del titanio en los catalizadores sintetizados ha sido estudiada mediante espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis). En concreto, se ha descrito que señales de absorción a 210 y 230 nm se corresponden con titanio en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente [185, 186], así como la banda localizada a 330 nm se corresponde con especies de titanio extra-red [187]. En la Figura 3.16, se pueden observar el espectro UV-Vis donde se muestran las absorciones teóricas para las distintas especies de titanio.



**Figura 3.16** Absorciones teóricas de las especies de titanio en materiales zeolíticos.

Sin embargo, además del contenido y la coordinación del titanio en los materiales, otras propiedades pueden tener una importante influencia en su actividad catalítica. Algunas de las características físico-químicas y texturales más importantes de los catalizadores utilizados en las reacciones tipo test de epoxidación de 1-hexeno y propileno se muestran observarse en la Tabla 3.1, y serán discutidas durante el presente capítulo.

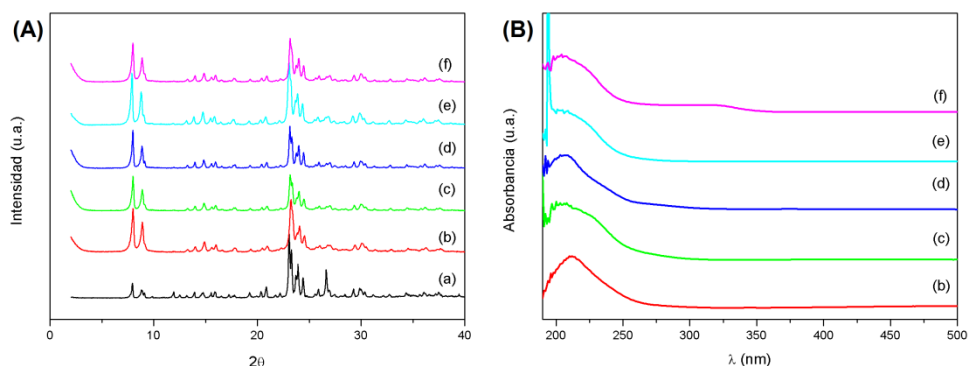
**Tabla 3.1.** Propiedades físico-químicas y texturales de los materiales de titanio silicalita-1.

Catalizador	R <sub>Si/Ti</sub> <sup>a</sup>	Ti (%p/p) <sup>b</sup>	Tamaño Cristal (nm)	S <sub>BET</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>MICRO</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>TOT</sub> <sup>e</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MICRO</sub> <sup>f</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
MT1 <sup>g</sup>	345.34	0.20	120x100	489	326	0.745	0.160
MT2	102.62	0.58	160x180	415	283	0.522	0.139
MT3	67.74	1.00	300x200	401	272	0.293	0.134
MT4	63.65	1.21	300x230	393	269	0.271	0.131
MT5	58.89	1.30	250x230	393	258	0.373	0.127
MT6	55.76	1.34	300x250	391	267	0.287	0.130
MT7	40.56	1.79	270x210	386	252	0.298	0.123
MvdP1 <sup>h</sup>	40.59	1.84	600x500	403	277	0.259	0.135
MP1 <sup>i</sup>	55.06	1.37	450x250	358	172	0.269	0.083
MK1 <sup>j</sup>	38.38	1.99	650x550	416	271	0.298	0.132

(a) Relación silicio/titanio en la muestra, (b) % en peso de titanio en la muestra, (c) área superficial BET, (d) área superficial microporosa, (e) volumen total, (f) volumen microporoso. Los valores de área superficial y de volumen en las muestras fueron obtenidos a partir de las curvas *t*-plot. (g) Método de síntesis de Taramasso, en las muestras MT1 – MT7 (h) Método de síntesis de van der Pol, (i) Método de Park, (j) Método de Khomane.

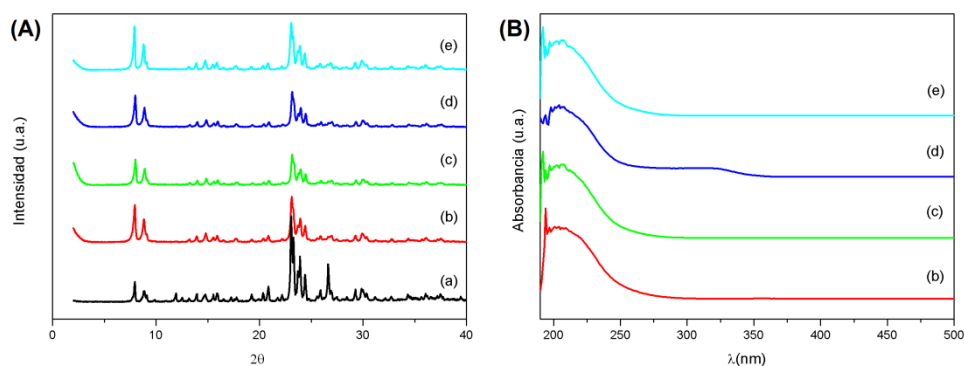
Los primeros catalizadores TS-1 sintetizados durante la presente tesis fueron obtenidos a partir de la metodología original de Taramasso y col. [39], obteniéndose materiales con distinta relación Si/Ti con el objetivo de estudiar la influencia de la presencia de titanio en la estructura cristalina, en su coordinación, así como en su actividad catalítica. En la Figura 3.17 se pueden observar los difractogramas de RX y los espectros UV-Vis de diferentes catalizadores TS-1 que contienen cantidades crecientes de titanio.

Los resultados muestran que todos los catalizadores preparados mediante esta metodología presentan un difractograma de RX que se corresponde con el de referencia de una zeolita tipo MFI, lo que confirma que la presencia de concentraciones de al menos hasta un 2% de titanio en la red no tienen un efecto notable en la estructura cristalina del material. Por otra parte, todos los catalizadores presentan un máximo de absorción en torno a 210 nm, que corresponde con la presencia de titanio en coordinación tetraédrica. Sin embargo, el catalizador MT7, con un contenido de titanio del 1.79%, presenta una banda de absorción en torno a los 330 nm, asignada a la presencia de especies de titanio extrared, por lo que esta metodología no permite la síntesis de catalizadores TS-1 con elevado contenido de titanio con una completa coordinación tetraédrica.



**Figura 3.17.** (A) Difractogramas de RX y (B) espectros UV-Vis de catalizadores TS-1 obtenidos por el método de Taramasso [39] con cantidades crecientes de Ti. (a) Referencia MFI sin calcinar, (b) MT1, (c) MT2, (d) MT3, (e) MT5 y (f) MT7.

Es por ello que también se han sintetizado catalizadores TS-1 con contenidos de titanio en torno al 2% mediante otras metodologías descritas en bibliografía, con el objetivo de investigar si era posible la síntesis de catalizadores con altos contenidos en titanio localizado en posiciones tetraédricas. En concreto, se probaron las metodologías descritas por van der Pol y por Khomane que emplean fuentes de titanio distintas a la metodología original de Taramasso, además del empleo de surfactantes. Por otro lado, también sintetizamos el catalizador TS-1 mediante el método descrito por Park y col. Los difractogramas de RX y los espectros UV-Vis de las muestras obtenidas se pueden observar en la Figura 3.18.



**Figura 3.18.** (A) Difractogramas de RX y (B) espectros UV-Vis de catalizadores TS-1 obtenidos por distintos métodos de síntesis [39, 46, 71, 178, 179] (a) Referencia MFI sin calcinar, (b) MK1, (c) MvdP1, (d) MT7 y (e) MP1.

Los resultados obtenidos muestran que los 4 catalizadores presentan difractogramas de RX semejantes al de referencia de la zeolita MFI, no observándose diferencias remarcables en cuanto a la fase obtenida. Por otro lado, los espectros de absorción UV-Vis

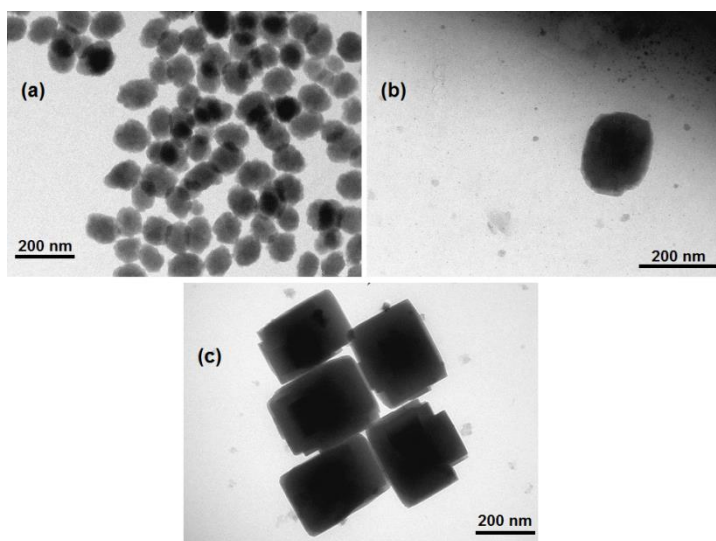
muestran que tanto la zeolita obtenida por el método de van der Pol (MvdP1) como la obtenida por el método de Khomane (MK1), con contenidos de titanio del 1.84 y 1.99%, respectivamente, presentan una intensa banda de absorción en torno a 210 nm, no observándose la presencia de bandas de absorción a 240 y 330 nm. El catalizador obtenido mediante la metodología descrita por Park y col. (MP1), también muestra una banda intensa centrada en 210 nm, no observándose la presencia de especies de titanio octaédrico o extrared, aunque es importante remarcar que este último catalizador fue preparado con un contenido de titanio del 1.3%. De esta manera, las metodologías de síntesis desarrolladas por van der Pol y col. [178] y Khomane y col. [179] permiten la incorporación de mayores concentraciones de titanio tetraédrico (~ 2% p/p) en la estructura cristalina de la zeolita TS-1, lo que podría tener una influencia notable en los resultados catalíticos.

Por otra parte, también se estudió el tamaño de cristal de los distintos materiales sintetizados ya que puede tener un efecto notable en su actividad catalítica debido a que las reacciones químicas están influenciadas por procesos de difusión cuando se utilizan zeolitas como catalizadores heterogéneos, dando lugar a menores actividades cuando el tamaño de cristal es elevado [188]. Teniendo esto en cuenta, se llevó a cabo un estudio con el objetivo de obtener cristales de menor tamaño, manteniendo la misma concentración de titanio. Para ello, preparamos un gel de síntesis empleando la metodología descrita por Taramasso y col. en presencia condiciones de síntesis más suaves, tal y como se refleja en la Tabla 3.2. En la Figura 3.19 se muestran imágenes TEM de los materiales obtenidos por este procedimiento.

**Tabla 3.2.** Propiedades físico-químicas de los materiales de titanio silicalita-1.

Catalizador	$R_{Si/Ti}^a$	Ti (%p/p) <sup>b</sup>	Tamaño Cristal	Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo de síntesis (h)
MT1	345.34	0.20	120x100	100	18
MT2	102.62	0.58	160x180	125	18
MT3	67.74	1.00	300x200	175	18

(a) Relación silicio/titanio en la muestra, (b) % en peso de titanio en la muestra.

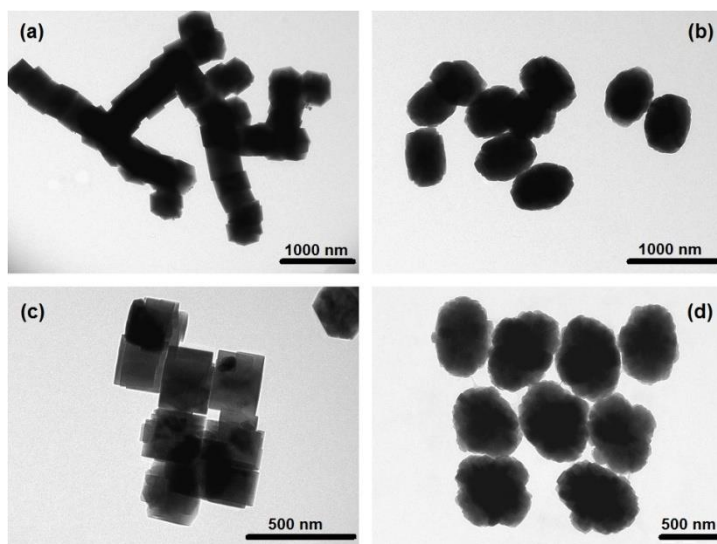


**Figura 3.19.** Imágenes TEM de diversos catalizadores TS-1 preparados a partir del procedimiento descrito por Taramasso y col. a diferentes temperaturas de síntesis. (a) MT1, (b) MT2 y (c) MT3.

Los resultados obtenidos reflejan que la concentración de titanio aumenta al aumentar la temperatura de síntesis, observándose además un incremento en el tamaño de cristal, por lo que parece existir una correlación entre la temperatura, el tamaño de cristal y la cantidad de titanio que se puede incorporar en la red cristalina de los materiales.

Esta tendencia resulta especialmente interesante teniendo en cuenta que la actividad no sólo va a depender de la concentración y coordinación del titanio en la red zeolítica, sino también del tamaño de los cristales. Como norma general, la actividad de los catalizadores heterogéneos basados en zeolitas nano o microcristalinas es superior ya que presentan un área superficial externa más elevada, permitiendo una mejor difusión en los canales microporosos de reactivos, productos e intermedios de reacción.

Los catalizadores obtenidos mediante las otras metodologías de síntesis antes reseñadas (van der Pol, Khomane y Park), también se han caracterizado mediante microscopía TEM (Figura 3.20).



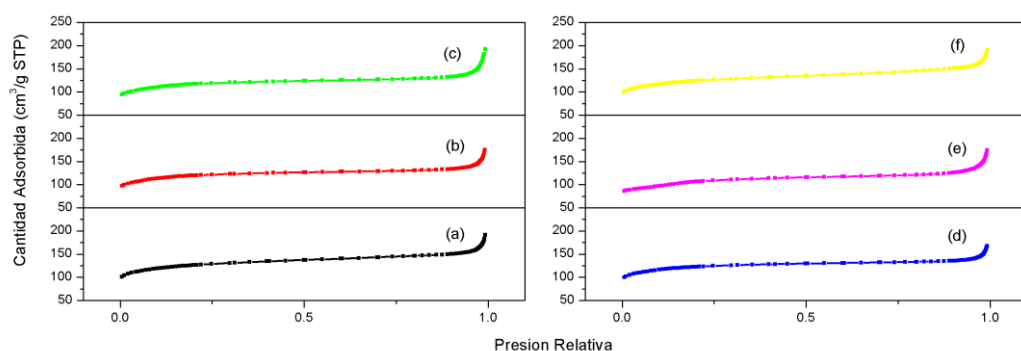
**Figura 3.20.** Imágenes de TEM de diversos catalizadores TS-1 preparados a partir de diferentes procedimientos de síntesis: (a) MP1, (b) MvdP1, (c) MT7 y (d) MK1.

Los resultados muestran que el catalizador obtenido mediante la metodología descrita por Park y col. (MP1) exhibe un tamaño de cristal (450x250 nm) y un contenido de titanio (1.37%) similar al que se observa en los catalizadores sintetizados mediante el procedimiento de Taramasso. Sin embargo, aquellos obtenidos mediante los métodos de Khomane y col. (MK1) y van der Pol y col. (MvdP1) presentan un mayor tamaño de cristal (650x550 y 600x500 nm, respectivamente) que los obtenidos mediante la metodología original. Estos procedimientos de síntesis permiten, además, la incorporación de mayores cantidades de titanio tetraédrico en su estructura (1.99 y 1.85%, respectivamente), lo que indica una vez más que tamaños de cristal grandes favorecen la incorporación de mayores cantidades de titanio en coordinación tetraédrica. En este sentido, es importante remarcar que el catalizador MT7, obtenido mediante el método de Taramasso, con un 1.79% de titanio en su red y con un tamaño de cristal inferior a MvdP1 y MK1 (270x210 nm), muestra la presencia de especies extrared.

No obstante, aunque *a priori* la incorporación de una mayor cantidad de titanio tetraédrico puede resultar beneficiosa desde el punto de vista catalítico, hay que tener en cuenta los problemas difusionales que presentan muestras compuestas por cristales de elevado tamaño, lo que da lugar a una menor actividad global y a cambios en la selectividad. Sin embargo, este problema, asociado al tamaño grande de cristal, se podría minimizar

cuando en la reacción intervienen moléculas pequeñas, como ocurre durante la epoxidación del propileno. Esta hipótesis será discutida el apartado de resultados.

Las propiedades texturales de los catalizadores, incluyendo el área superficial, el volumen de poro o el área microporosa, pueden también tener una influencia importante cuando se emplean zeolitas en catálisis heterogénea. En el caso de las zeolitas tipo TS-1 sintetizadas por diferentes métodos, todas exhibían isothermas de Tipo I características de materiales microporosos. Esta isoterma se caracteriza por una rápida subida inicial en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una zona central plana, asociada a la ausencia de adsorción en forma de multicapas sobre la superficie del sólido (Figura 3.21).



**Figura 3.21.** Isothermas de N<sub>2</sub> de catalizadores TS-1: (a) MT3, (b) MT4, (c) MT6, (d) MvdP1, (e) MP1 y (f) MK1.

Además, se observa que cantidades crecientes de titanio presente en la estructura MFI no tienen una influencia notable en las propiedades texturales. Por otra parte, a partir de los datos mostrados en la Figura 3.21 y en la Tabla 3.1, se confirma que los catalizadores TS-1 preparados presentan propiedades texturales similares con independencia del procedimiento de síntesis aplicado para su obtención, a excepción del catalizador preparado mediante la metodología descrita por Park y col. (MP1), el cual presenta valores inferiores tanto en su superficie específica como en su volumen total, lo que podría tener una importante influencia en su actividad catalítica.



### 3.4.1.2 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con $H_2O_2$ generada *in-situ*

De forma análoga, se sintetizaron catalizadores bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas sobre la zeolita TS-1 que actúa como soporte y como catalizador de epoxidación al mismo tiempo.

Como se ha descrito en el apartado anterior, durante la presente tesis se han estudiado diferentes procedimientos de síntesis para la obtención del catalizador TS-1. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados catalíticos que serán mostrados posteriormente, la metodología de síntesis seguida por Khomane y col. ha sido elegida para la obtención de la TS-1 sobre la que se depositarán las nanopartículas metálicas [179].

#### 3.4.1.2.1 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Pt sobre TS-1

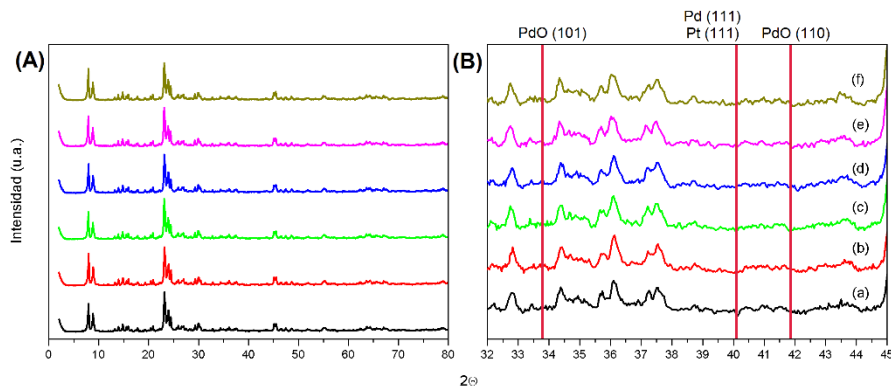
Teniendo en cuenta la elevada actividad catalítica descrita para el paladio en la síntesis directa de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$  en condiciones batch, se decidió emplear este metal para la preparación de los primeros materiales bifuncionales. Además, se ha observado en la bibliografía que pequeñas cantidades de platino, utilizado como promotor, podrían tener un efecto positivo sobre la actividad de las nanopartículas de paladio. Es por ello que también se prepararon materiales basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1. Los catalizadores sintetizados así como sus principales propiedades físico-químicas se detallan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Propiedades físico-químicas de los materiales de PdPt@TS-1.

Catalizador	Ti (%p/p) <sup>a</sup>	Pd (%p/p) <sup>b</sup>	Pt (%p/p) <sup>c</sup>	$S_{BET}^d$ ( $m^2g^{-1}$ )	$S_{MICRO}^e$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{TOT}^f$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_{MICRO}^g$ ( $cm^3g^{-1}$ )
MT4	1.21	-	-	393	269	0.271	0.131
Pd02Pt002MT <sup>h</sup>	1.27	0.27	0.07	368	242	0.290	0.119
MK1	1.99	-	-	416	271	0.298	0.132
Pd02 <sup>i</sup>	2.00	0.23	-	391	236	0.315	0.116
Pd02Pt002 <sup>i</sup>	1.85	0.18	0.03	391	242	0.319	0.120
Pd04Pt004 <sup>i</sup>	1.81	0.40	0.10	397	251	0.379	0.123
Pd05Pt005 <sup>i</sup>	2.00	0.50	0.09	396	244	0.376	0.120
Pd10Pt01 <sup>i</sup>	1.98	1.03	0.13	387	240	0.319	0.118

(a) % en peso de titanio en la muestra, (b) % en peso de paladio en la muestra, (c) % en peso de platino en la muestra (d) área superficial BET, (e) área superficial microporosa, (f) volumen total, (g) volumen microporoso, (h) catalizador preparado a partir de MT4, (i) catalizadores bifuncionales usando como soporte la muestra MK1 preparada a través del método de Khomane y col. [179] Los valores de área superficial y de volumen en las muestras fueron obtenidos a partir de las curvas t-plot.

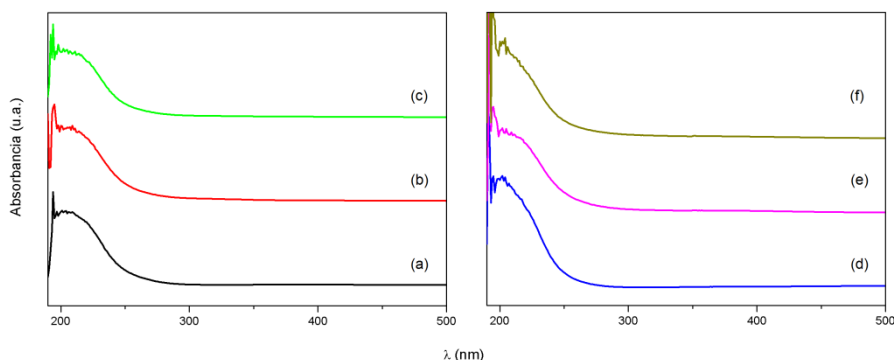
Una vez depositadas las nanopartículas metálicas sobre el catalizador TS-1, resultaba importante confirmar que la estructura cristalina del material no se había modificado, llevándose a cabo el análisis por difracción de RX de todas las muestras obtenidas (Figura 3.22).



**Figura 3.22.** (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas (Pd, Pt) sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col. [179]. (B) Detalle de los difractogramas ( $35 < 2\theta < 45$ ) (a) MK1, (b) Pd02, (c) Pd02Pt002, (d) Pd04Pt004, (e) Pd05Pt005 y (f) Pd10Pt01. Las líneas rojas indican las posiciones teóricas de las difracciones del PdO (101), PdO (110) [189] y Pd y Pt (111) [190-192].

Los difractogramas muestran que todos los catalizadores sintetizados presentan una cristalinidad semejante a la TS-1 inicial, manteniendo las bandas de difracción características de las zeolitas tipo MFI, sin observarse la presencia de fases amorfas. Por otra parte, en la Figura 3.22(B), se aprecia con más detalle la zona del difractograma de los catalizadores de Pd(Pt)@TS-1 donde se esperaba observar tanto la banda del paladio (111) [190] como del platino (111) [191], así como las de PdO [189]. Sin embargo, en los catalizadores estudiados no se aprecia, aunque la presencia de paladio y platino ha sido confirmada tanto por ICP como por TEM, como se mostrará más adelante. Este mismo comportamiento fue también reportado por Zhao y col. [193] que sólo observaban la presencia de las bandas de difracción del paladio al analizar muestras con un contenido de paladio superior al 6%.

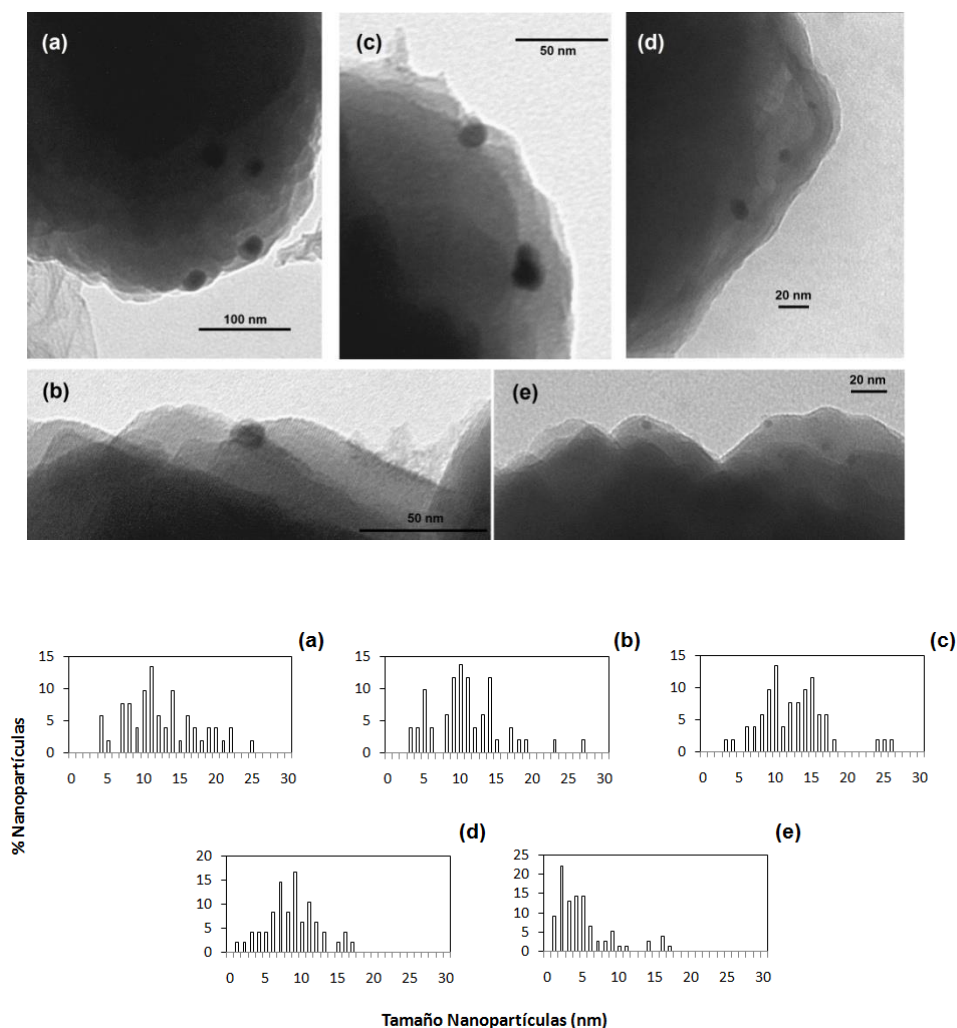
Por otra parte, la incorporación de diferentes cantidades de paladio y platino no tuvo un efecto sustancial en la variación del porcentaje de titanio presente en la red del material (Tabla 3.3). No obstante, era importante comprobar que la deposición de las nanopartículas no implicaba una variación en la coordinación tetraédrica del titanio. Por ello, todos los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopía de absorción UV-Vis (Figura 3.23).



**Figura 3.23.** Espectros UV-Vis de catalizadores de Pd(Pt)@TS-1: (a) MK1, (b) Pd02, (c) Pd02Pt002, (d) Pd04Pt004, (e) Pd05Pt005 y (f) Pd10Pt01.

Los espectros obtenidos reflejan que la deposición de nanopartículas de paladio y platino no tiene un efecto sobre la esfera de coordinación del titanio, observándose la presencia de una banda centrada en torno a 210 nm correspondiente al titanio en coordinación tetraédrica [185].

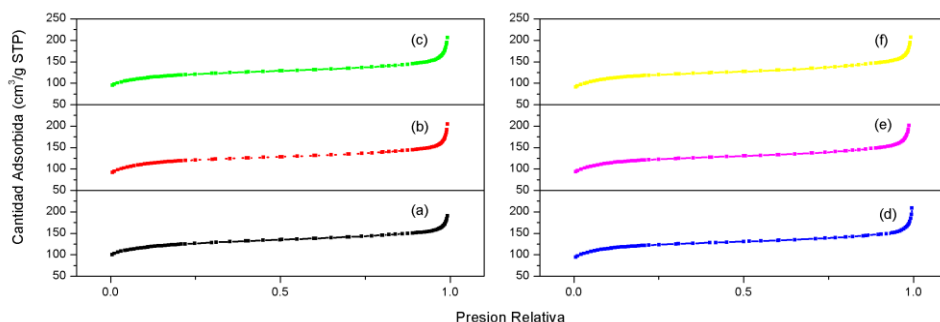
El tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas sobre la TS-1 es otro parámetro importante a considerar. En general, nanopartículas de menor tamaño suelen estar relacionadas con una mayor actividad catalítica, debido principalmente a una mejor dispersión de la fase activa. Sin embargo, como ya se ha tratado en la introducción del presente capítulo, Melada y col. [120] obtuvieron resultados que sugerían un tamaño óptimo de partícula de 8 nm en la reacción de síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  cuando se empleaba paladio como especie activa, mientras que nanopartículas más pequeñas daban lugar mayoritariamente a agua [121]. Por tanto, todos los catalizadores Pd(Pt)@TS-1 fueron caracterizados tanto por ICP (Tabla 3.3) como por microscopía TEM (Figura 3.24), con el objetivo de determinar si la concentración de nanopartículas tenía una influencia notable en el tamaño de éstas.



**Figura 3.24.** Imágenes TEM e histogramas del tamaño de partícula de catalizadores de Pd(Pt)@TS-1: (a) Pd02Pt002, (b) Pd02, (c) Pd04Pt004, (d) Pd05Pt005 y (e) Pd10Pt01.

Como se aprecia en las imágenes TEM y en los histogramas adjuntos, el tamaño de las nanopartículas es homogéneo y se encuentra entre 10 y 20 nm, aunque también se observa la presencia de algunas nanopartículas de menor tamaño, como en la muestra Pd10Pt01. Es también importante resaltar que no se observa aglomeración de nanopartículas, independientemente del contenido metálico presente en cada muestra.

Por otra parte, las propiedades texturales de los materiales también han sido caracterizadas, debido a que la incorporación de cantidades crecientes de paladio y platino podría dar lugar al bloqueo parcial de los canales microporosos, impidiendo el acceso de reactivos a los centros activos del catalizador. En la Figura 3.25 se muestran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los materiales sintetizados, confirmandose que todos los catalizadores exhiben isothermas de adsorción de Tipo I, características de materiales microporosos. En este sentido, aunque las propiedades texturales no varían sustancialmente, se observa un ligero descenso del área superficial total y del volumen microporoso en las muestras que contienen nanopartículas metálicas, probablemente debido a un bloqueo parcial de los canales porosos por la presencia de especies de Pd y Pt soportadas (Tabla 3.3).



**Figura 3.25.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de catalizadores TS-1 y Pd(Pt)/TS-1: (a) TS-1, (b) PdO<sub>2</sub>, (c) PdO<sub>2</sub>PtO<sub>0.2</sub>, (d) PdO<sub>4</sub>PtO<sub>0.4</sub>, (e) PdO<sub>5</sub>PtO<sub>0.5</sub> y (f) PdO<sub>10</sub>PtO<sub>1</sub>.

#### 3.4.1.2.2 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Au sobre TS-1

Durante la introducción del presente capítulo, ya se comentó la elevada actividad catalítica que muestran los catalizadores basados en la deposición conjunta de nanopartículas de paladio y oro en la síntesis directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [134, 135]. Sin embargo, los resultados publicados por Hölderich y col. mostraron que este tipo de sistemas bimetalícos soportados sobre TS-1 tenían una actividad catalítica inferior a aquellos que contenían paladio y platino cuando se utilizaban en la reacción de epoxidación de propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*. Esta observación es debida a que la presencia de oro aumentaba en gran medida la producción de propano [173]. Es por ello que durante el presente trabajo también se han preparado catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y oro sobre TS-1, con el objetivo de estudiar la influencia del oro sobre la actividad catalítica. Los catalizadores sintetizados, así como sus principales propiedades físico-químicas y texturales se muestran en la Tabla 3.4, habiendo sido todos ellos preparados a partir de catalizadores

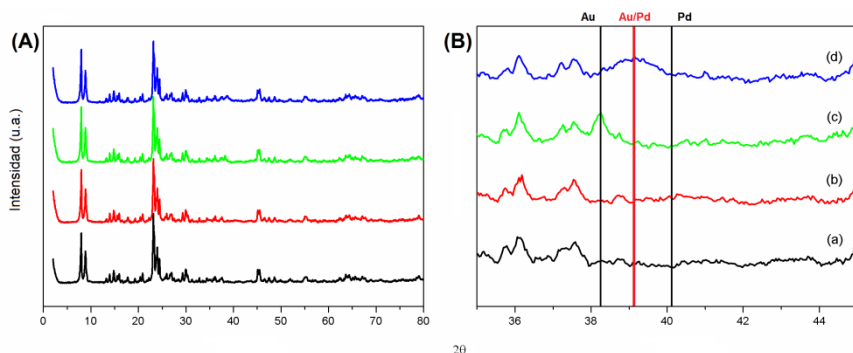
TS-1 sintetizados previamente mediante la síntesis micelar desarrollada por Khomane y col. [179]

**Tabla 3.4.** Propiedades físico-químicas de los materiales de PdAu@TS-1.

Catalizador	Ti (%p/p) <sup>a</sup>	Pd (%p/p) <sup>b</sup>	Au (%p/p) <sup>c</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>MICRO</sub> <sup>e</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>TOT</sub> <sup>f</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>MICRO</sub> <sup>g</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
MK2	1.89	-	-	416	266	0.240	0.130
MK3	2.03	-	-	430	269	0.247	0.129
Pd10	1.88	0.86	-	400	243	0.235	0.119
Au10	1.86	-	0.96	407	255	0.235	0.175
Pd01Au01*	1.99	0.15	0.21	435	272	0.252	0.130
Pd02Au02	1.92	0.21	0.18	412	257	0.239	0.125
Pd05Au05*	1.91	0.42	0.54	424	267	0.242	0.128
Pd10Au10	1.90	0.97	1.41	398	245	0.231	0.120
Pd20Au20*				327	218	0.201	0.107
Pd10Au01	1.89	0.83	0.12	408	258	0.246	0.123
Pd10Au02	1.88	0.77	0.30	402	261	0.227	0.124
Pd10Au05	1.74	0.76	0.48	402	252	0.228	0.120

(a) % en peso de titanio en la muestra, (b) % en peso de paladio en la muestra, (c) % en peso de oro en la muestra (d) área superficial BET, (e) área superficial microporosa, (f) volumen total, (g) volumen microporoso. Los valores de área superficial y de volumen en las muestras fueron obtenidos a partir de las curvas *t*-plot. Todos los catalizadores fueron obtenidos a partir de MK2, menos aquellos destacados con un asterisco que fueron obtenidos a partir de MK3. Los resultados del catalizador Pd20Au20 no se muestran dado que no fue posible su disgregación para el análisis ICP.

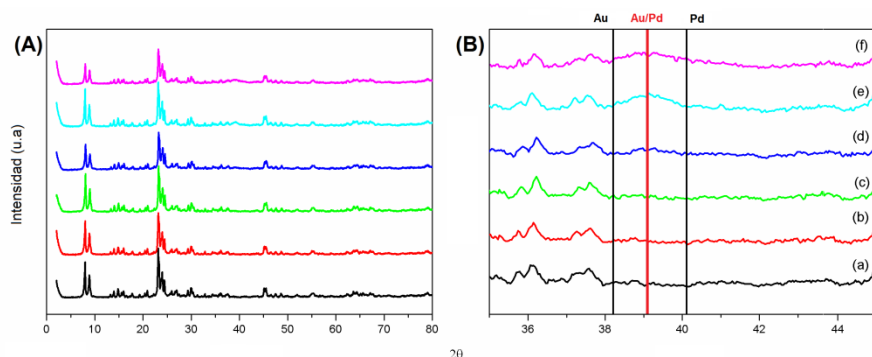
La deposición de nanopartículas metálicas para la obtención de este tipo de catalizadores bifuncionales se ha llevado a cabo mediante una metodología de tipo “*sol-immobilization*” descrita por Dimitrats y col. [194]. Mediante esta técnica las nanopartículas metálicas se preparan previamente en presencia de una fase acuosa. Una vez formadas, se ponen en contacto con el soporte en un medio ácido, tal y como se detalla en la parte experimental. Esta técnica fue elegida teniendo en cuenta los resultados publicados por el grupo de Hutchings y col. [195-197], los cuales han mostrado que mediante esta metodología no sólo es posible preparar nanopartículas bimetálicas de paladio/oro con una mayor homogeneidad que mediante cualquier otra técnica para su deposición, sino que además permite obtener mejores resultados catalíticos en reacciones de oxidación selectiva. Teniendo en cuenta que durante la síntesis de estas partículas se emplea un medio fuertemente ácido (pH=1), en primer lugar se sintetizaron los catalizadores Pd10, Au10 y Pd10Au10, siendo analizados mediante difracción de RX con el fin de confirmar que la deposición de estos metales no tenía un efecto importante en la cristalinidad de la zeolita TS-1.



**Figura 3.26.** (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas de Pd y Au sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col. [179], (B) Detalle de los difractogramas ( $35^\circ < \theta < 45^\circ$ ) (a) MK2, (b) Pd10, (c) Au10 y (d) Pd10Au10. Las líneas negras, y la línea roja indican la posición teórica de la difracción del Pd (111) [190, 192], Au (111) [198] y de las aleaciones PdAu [189], respectivamente.

Como se aprecia en los difractogramas de la Figura 3.26, la deposición de nanopartículas de paladio, oro o su deposición conjunta no tienen un efecto notable sobre la cristalinidad de la zeolita TS-1, manteniéndose en todo momento las bandas de difracción características de los materiales tipo MFI. Por otra parte, en la Figura 3.26(B) se puede apreciar con mayor detalle la zona del espectro de RX en la que se localizan las bandas de difracción de paladio y oro. Los difractogramas muestran que, al igual que ocurría con los catalizadores de PdPt (Figura 3.22), el catalizador Pd10 no presenta la banda característica del Pd(111). Por el contrario, el catalizador con un contenido del 1% en oro, Au10, sí exhibía la banda característica del Au(111). Por otra parte, el difractograma de RX correspondiente a la deposición conjunta de paladio y oro muestra la existencia de una banda de difracción que se asigna a la presencia de aleaciones Pd/Au [189].

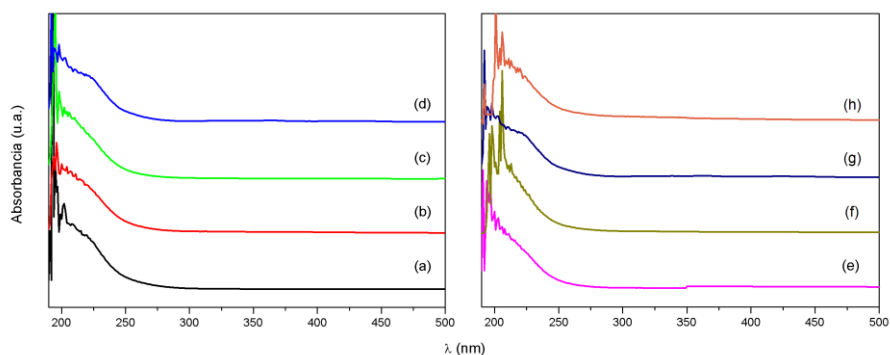
Estos resultados corroboraron que la deposición de nanopartículas de paladio y oro no daba lugar a una pérdida de cristalinidad de las muestras de TS-1, siendo posible observar la presencia de aleaciones PdAu. A continuación, se llevó a cabo la caracterización a través de RX de muestras PdAu@TS-1 con cantidades crecientes de contenido metálico (Figura 3.27).



**Figura 3.27.** (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas de Pd y Au sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col. [179], (B) Detalle de los difractogramas ( $35 < 2\theta < 45$ ) (a) MK2, (b) Pd01Au01, (c) Pd02Au02, (d) Pd05Au05, (e) Pd10Au10 y Pd20Au20. Las líneas negras, y la línea roja indican la posición teórica de la difracción del Pd (111) [190, 192], del Au (111) [198] y de las aleaciones PdAu [189], respectivamente.

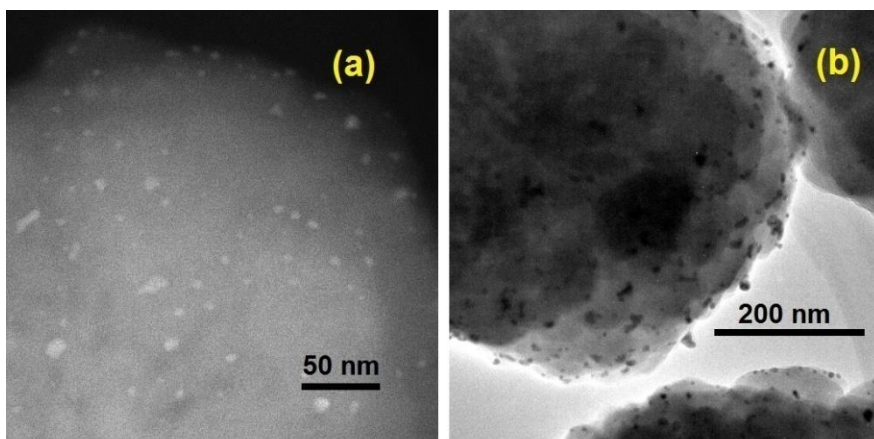
En este caso, todos los difractogramas de RX presentan cristanilidades semejantes, sin observarse ninguna modificación respecto al difractograma típico de materiales con estructura tipo MFI. En la Figura 3.27(B) se puede apreciar la zona del espectro de difracción donde deberían aparecer las bandas de difracción características del Pd(111), Au(111) y las aleaciones PdAu, observándose la presencia de estas últimas sólo con cantidades de PdAu superiores a un 0.5% p/p, lo cual confirmaba que la deposición mediante esta metodología no daba lugar a cambios en la estructura cristalina de los materiales. Para descartar además que este tratamiento de deposición no daba lugar a la modificación de la concentración o coordinación del titanio en el entramado estructural, los materiales fueron caracterizados tanto por ICP (Tabla 3.4) como por absorción UV-Vis. Los resultados mostraron que la concentración del titanio y su coordinación tetraédrica no se ven modificados sustancialmente durante la deposición de las nanopartículas y su posterior calcinación, aunque es posible observar la presencia de hombros en las bandas centradas a 210 nm en algunos de los espectros, lo que podría sugerir la presencia de pequeñas cantidades de titanio en coordinación hexaédrica (debido a la interacción del titanio tetraédrico con 2 moléculas de agua [199]) u octaédrica (Figura 3.28).

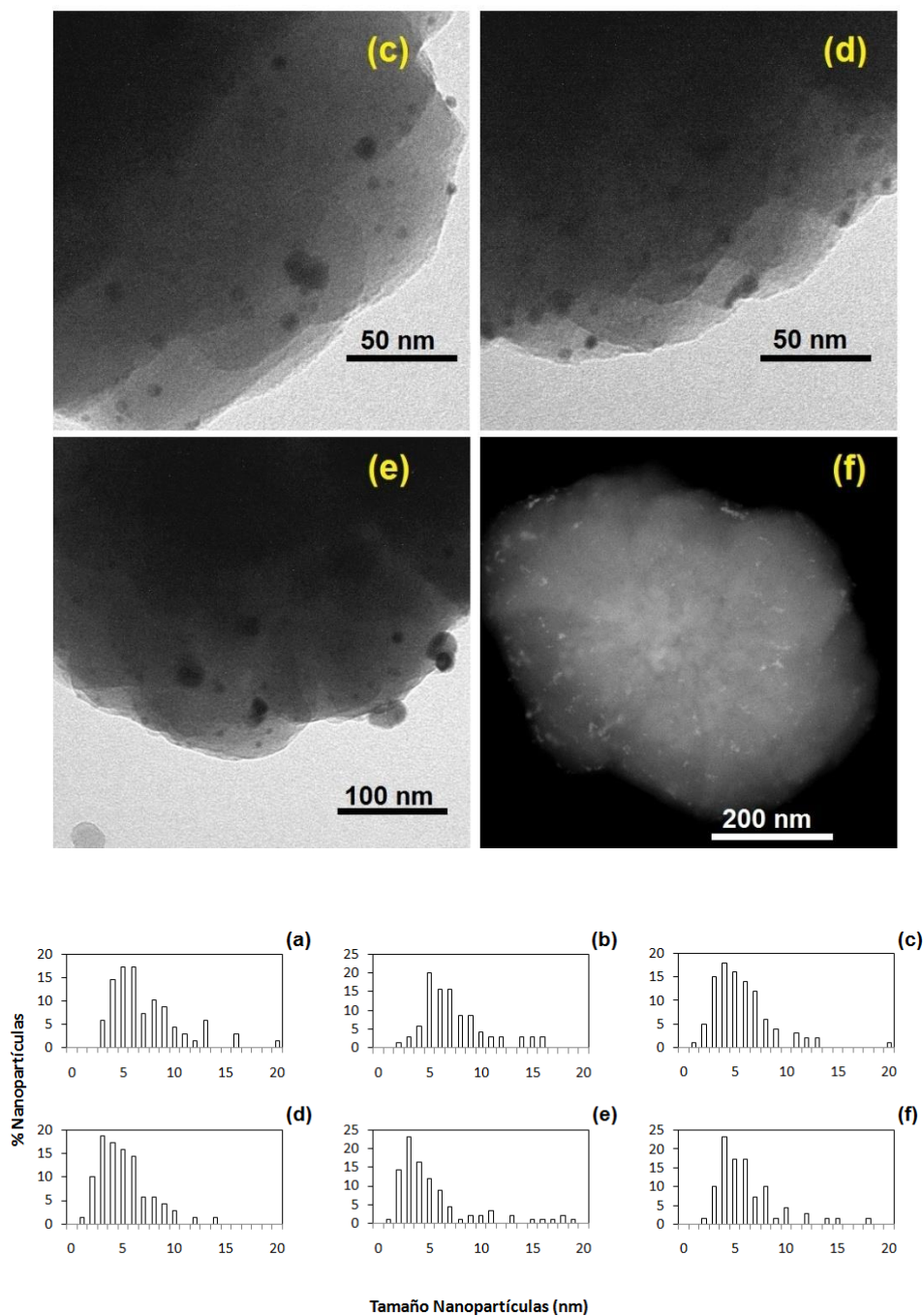




**Figura 3.28.** Espectros UV-Vis de catalizadores de PdAu@TS-1: (a) MK2, (b) Pd10, (c) Au10, (d) Pd01Au01, (e) Pd02Au02, (f) Pd05Au05, (g) Pd10Au10 y (h) Pd20Au20.

En cuanto a las dimensiones de las especies metálicas, la metodología empleada para la deposición de paladio, oro y su combinación permitió la obtención de nanopartículas de pequeño tamaño y distribuidas homogéneamente sobre la zeolita TS-1, tal y como se observa en las micrografías mostradas en la Figura 3.29.

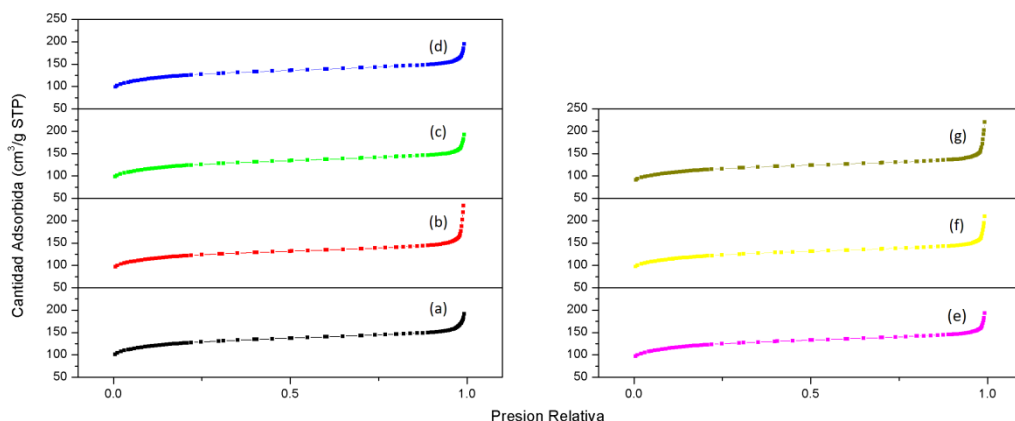




**Figura 3.29.** Imágenes TEM e histogramas indicando el tamaño de partícula de catalizadores de PdAu@TS-1: (a) Pd10, (b) Au10, (c) Pd10Au02, (d) Pd10Au05, (e) Pd05Au05 y (f) Pd10Au10.

Como se aprecia en las imágenes, el tamaño de las nanopartículas obtenidas se encuentra en su mayoría entre 3 y 8 nm, independientemente del contenido metálico de las muestras. No obstante, las nanopartículas que hemos obtenido no son totalmente homogéneas en tamaño, observándose algunas con dimensiones superiores. Este hecho ya fue reportado por Moreno y col. [122], observando que el tamaño de nanopartícula de PdAu es fuertemente dependiente tanto del método de síntesis de la nanopartícula como de las propiedades físico-químicas del soporte, detectando en algunos casos una gran variabilidad de tamaño.

Por otra parte, se han caracterizado las propiedades texturales de los materiales PdAu@TS-1 a través de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (Figura 3.30), analizando si un elevado contenido en especies metálicas podría implicar el bloqueo parcial de su volumen poroso libre, lo cual influiría sobre su actividad catalítica final.

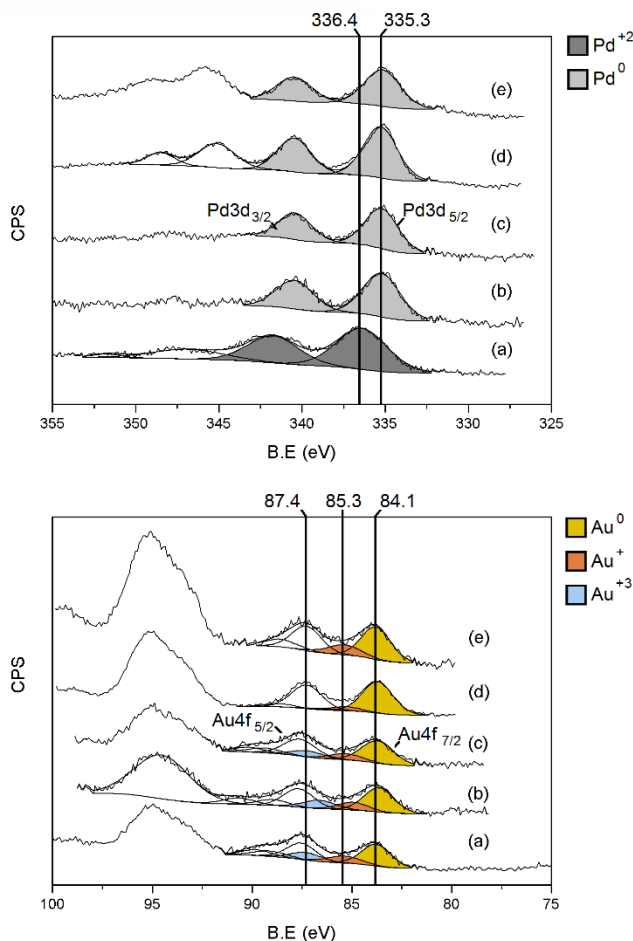


**Figura 3.30.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de catalizadores TS-1 y PdAu@TS-1: (a) MK2, (b) Pd10, (c) Au10, (d) Pd02Au02, (e) Pd05Au05, (f) Pd10Au10 y (g) Pd20Au20.

Los resultados obtenidos confirman que todos los catalizadores presentan isothermas de adsorción de Tipo I, características de materiales microporosos. En la Tabla 3.4 se observa que los catalizadores con un contenido metálico de hasta un 1% p/p sufrían un ligero descenso del área superficial total y del volumen microporoso. En el caso del catalizador con un 2% p/p de paladio y oro se detecta una disminución apreciable tanto en el área específica total y microporosa, como en el volumen total y microporoso, debido al bloqueo parcial ocurrido en los canales zeolíticos por la presencia de nanopartículas metálicas.

Como se ha comentado en la introducción, el estado de oxidación de las nanopartículas metálicas puede tener una influencia notable en su capacidad para llevar a cabo la oxidación del hidrógeno para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo que resulta importante confirmar este parámetro

a través del estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las muestras PdAu@TS-1, tanto tras ser sintetizadas como tras su reducción en atmósfera de  $H_2$  a diferentes temperaturas. En la Figura 3.31 se muestran los espectros de XPS de Pd3d y de Au4f del catalizador Pd10Au10(B)@TS-1 a diferentes temperaturas de reducción.



**Figura 3.31.** Espectros de XPS de Pd3d y Au4f del catalizador Pd10Au10 reducido en flujo de  $H_2$  a distintas temperaturas: (a) catalizador recién sintetizado, sin reducir, (b) reducción a temperatura ambiente, (c) 50°C, (d) 100°C y (e) 200°C.

Como se observa en la Figura 3.31, en el caso del catalizador sin reducir (a), la región del espectro de XPS de Pd3d se compone del doblete 3d5/2 y 3d3/2. Estas señales se deconvolucionan y muestran una única componente centrada en una energía de ligadura (*binding energy*, B.E.) de 336.4 eV, que se corresponde con la señal del  $Pd^{+2}$  [200], no observándose la presencia de Pd metálico. Por otra parte, la región del espectro de XPS de

Au4f se compone del doblete 4f7/2 y 4f5/2. Al deconvolucionar estas dos señales observamos la presencia de tres componentes a B.E. 84.1, 85.3 y 87.4 eV, correspondientes a Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> y Au<sup>+3</sup>, respectivamente [149, 201]. En este caso, por comodidad visual, solo se muestran coloreadas las componentes de la señal 4f7/2, observándose una clara predominancia de la especie de Au metálico.

Por lo tanto, el espectro XPS del catalizador sin reducir nos indica que, aunque durante la síntesis de los catalizadores se ha empleado NaBH<sub>4</sub> como especie reductora (Apartado Experimental 3.3.2.2), el paladio está en forma de Pd<sup>+2</sup> en lugar de Pd metálico. Esta observación experimental fue también reportada por Hutchings y col. [181, 202], los cuales mostraron que aunque el estado de oxidación mayoritario de sus catalizadores recién sintetizados era Pd<sup>0</sup> y Au<sup>0</sup>, el proceso de calcinación tenía un importante efecto en el estado de oxidación del Pd. En concreto, la calcinación de los catalizadores daba lugar a una oxidación parcial o total del Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>+2</sup>, junto a un fenómeno de sinterización fuertemente influenciado por la temperatura de calcinación. Los resultados obtenidos mediante XPS sugieren la mayor estabilidad frente a procesos de oxidación/reducción de las especies de oro que las de paladio. En el caso del paladio, la calcinación del material ha provocado la oxidación del metal, pese a llevarse a cabo en condiciones suaves para evitar la eliminación del agente protector polivinilalcohol (PVA). Sin embargo, resulta importante tener en cuenta que la técnica de XPS solamente ofrece información superficial de la muestra [203], por lo que únicamente nos indica que la superficie de las nanopartículas está oxidada, siendo más complicado conocer con exactitud el estado de oxidación del paladio en la parte interna de la nanopartícula mediante esta técnica.

Por otra parte, la Figura 3.31 muestra también los espectros XPS obtenidos tras la reducción de los catalizadores en presencia de H<sub>2</sub> a distintas temperaturas (50-200°C). Específicamente, los espectros XPS de paladio registrados muestran la presencia de una componente a B.E. 335.3 eV, asignada a especies Pd<sup>0</sup> [200], no observándose la presencia de Pd<sup>+2</sup>. Este hecho indicaría la reducción del paladio a todas las temperaturas estudiadas, incluyendo a temperatura ambiente. Como ya hemos comentado, la técnica de XPS sólo ofrece información superficial de la muestra [203], siendo posible concluir que el tratamiento en presencia de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente es suficiente para reducir la superficie de las nanopartículas de paladio. Los espectros de XPS de oro registrados a diferentes temperaturas de reducción muestran una tendencia diferente. En este caso, la reducción del material a mayores temperaturas no produce cambios significativos y solo permite la reducción parcial de la especie Au<sup>+3</sup>, no siendo posible reducir las especies Au<sup>+</sup> a las temperaturas de reducción estudiadas.

Teniendo en cuenta la tendencia de las especies de  $\text{Pd}^0$  a oxidarse a  $\text{Pd}^{+2}$  en presencia de aire [171], decidimos llevar a cabo la reducción de los catalizadores justo antes de su utilización en el proceso de reacción. Por otra parte, al haberse observado que el paladio se puede reducir fácilmente en presencia de hidrógeno y teniendo en cuenta la dificultad añadida de obtener exclusivamente  $\text{Au}^0$  independientemente de la temperatura de reducción, se procedió a realizar la etapa de reducción de los catalizadores a temperatura ambiente, con el fin de minimizar también el posible sinterizado de las nanopartículas metálicas, lo que provocaría a su vez un descenso de su actividad catalítica en la reacción de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [195, 204].

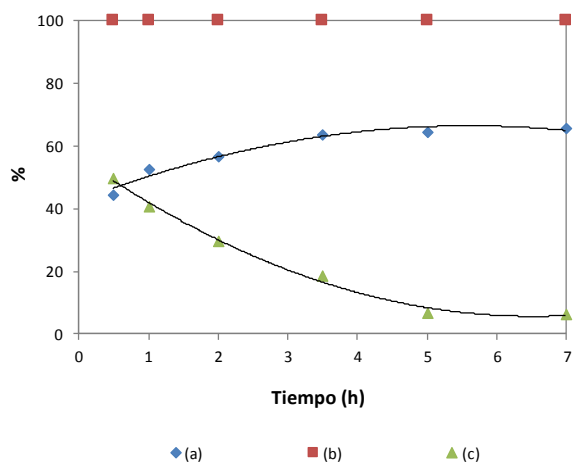
### 3.4.2 – Resultados catalíticos

#### 3.4.2.1 – Reacciones de epoxidación con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida

Una vez sintetizados y caracterizados los distintos catalizadores TS-1 resulta importante evaluar su actividad catalítica. Con este objetivo se llevaron a cabo reacciones test empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, utilizando como sustratos tanto 1-hexeno como propileno. Los resultados catalíticos permitirían estudiar las condiciones óptimas para llevar a cabo reacciones de epoxidación utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida e identificar los catalizadores más activos. Los resultados obtenidos podrían ser extrapolables a las reacciones de epoxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* empleando catalizadores bifuncionales.

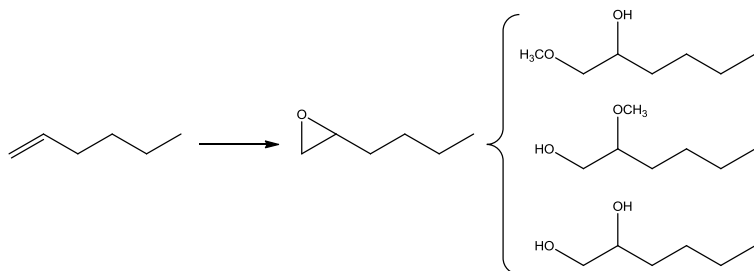
##### 3.4.2.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida

Las primeras pruebas catalíticas se realizaron empleando 1-hexeno como sustrato y los catalizadores mostrados en la Tabla 3.1. Es importante tener en cuenta que en todos los experimentos se estudió, además de la actividad catalítica en la reacción de epoxidación, la conversión del  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la reacción, así como la selectividad al epóxido del 1-hexeno (Figura 3.32).



**Figura 3.32.** (a) Conversión de 1-hexeno, (b) selectividad al epóxido y (c) concentración de oxidante frente al tiempo en reacciones test de epoxidación de 1-hexeno. Resultados obtenidos con el catalizador MT5.

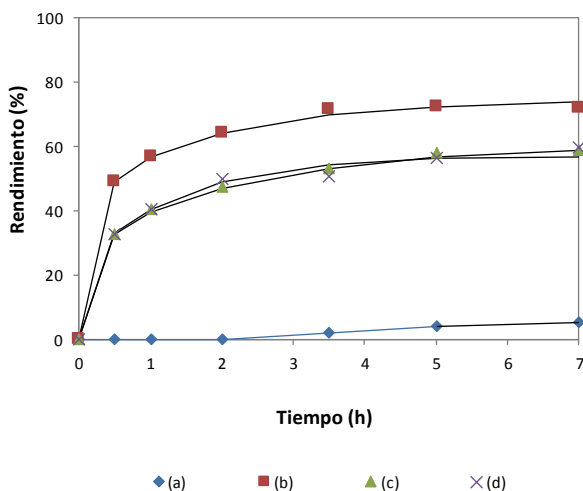
Los resultados reflejan que este tipo de reacciones de epoxidación tienen comúnmente selectividades a 1,2-epoxihexano superiores al 98%, cuando se llevan a cabo en presencia de metanol como disolvente [205, 206], siendo los subproductos mayoritarios aquellos resultantes de la apertura del epóxido (Figura 3.33). En concreto, los metoxialcoholes provienen de la reacción del epóxido con el metanol, mientras que el propilenglicol procede de la reacción con agua, siendo ambas reacciones catalizadas por la acidez de la zeolita TS-1 [65, 66].



**Figura 3.33.** Esquema de reacción para la obtención de 1,2-epoxihexano y productos secundarios.

Teniendo en cuenta las elevadas selectividades de reacción obtenidas (superiores al 98%), así como el empleo de  $H_2O_2$  como reactivo limitante ( $R_{1-Hexeno/H_2O_2} = 4$ ), durante este apartado sólo se representará el rendimiento a 1,2-epoxihexano.

Como ya comentamos en la introducción del presente capítulo, el titanio tetraédrico es responsable de llevar a cabo la reacción de epoxidación. Sin embargo, es importante tener en cuenta que un elevado contenido de titanio en la red del material podría dar lugar a la generación de centros ácidos tipo Lewis que catalizan reacciones no deseadas de apertura de anillo [65-68]. Por ello, resulta importante el estudio de la actividad catalítica en las muestras de TS-1 con distinto contenido en titanio (Figura 3.34).

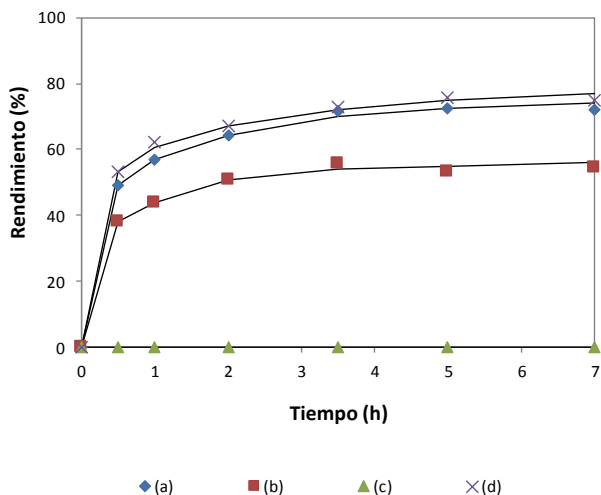


**Figura 3.34.** Rendimiento a 1,2-epoxihexano en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando catalizadores TS-1 preparados mediante la metodología descrita por Taramasso y col. (a) MT1, (b) MT4, (c) MT6 y (d) MT7.

Los resultados muestran que el catalizador MT1, con un contenido en titanio de únicamente un 0.2%, presenta la menor actividad catalítica. Por el contrario, la actividad del catalizador MT6, con un contenido de titanio del 1.34%, es muy superior, alcanzándose rendimientos a epóxido del 59% a las 7h de reacción. También, se puede apreciar como la actividad del catalizador MT7, con un contenido de titanio del 1.79%, es muy similar, a pesar de tener un contenido superior. La razón radica en que este último catalizador presenta parte del titanio fuera de la red del material (Figura 3.17), por lo que no es activo en reacciones de epoxidación. Además, el titanio extrared presente en el catalizador podría estar promoviendo la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [64], lo que afectaría a sus propiedades catalíticas. Por otra parte, es importante destacar la elevada actividad catalítica del catalizador MT4, con un contenido de titanio de 1.21%, que resulta ser la concentración de titanio óptima para realizar este tipo de reacción.



Teniendo en cuenta estos resultados, decidimos sintetizar catalizadores TS-1 empleando otras metodologías, para estudiar si era posible encontrar un procedimiento que permitiera obtener catalizadores con una concentración mayor de titanio tetraédrico, con el objetivo de mejorar los resultados catalíticos. En la Figura 3.35 se pueden observar los resultados obtenidos mediante el empleo de los catalizadores MvdP1, MP1 y MK1, cuyas características físico-químicas se detallan en la Tabla 3.1 y sus procedimientos de síntesis se muestran en la parte experimental.



**Figura 3.35.** Comparación en el rendimiento para la producción de 1,2-epoxihexano empleando  $H_2O_2$  como oxidante en presencia de materiales de TS-1 preparados mediante diferentes procedimientos de síntesis: (a) MT4, (b) MvdP1, (c) MP1 y (d) MK1.

Los resultados obtenidos reflejan que el catalizador MvdP1, con un 1.84% en peso de titanio en coordinación tetraédrica, tiene una actividad catalítica inferior al catalizador obtenido mediante el procedimiento de Taramasso, a pesar de que este último tiene un menor contenido de titanio. Sin embargo, el catalizador MK1, con un 1.99% de titanio (p/p), preparado mediante la metodología descrita por Khomane y col., muestra una actividad similar al de Taramasso. Los resultados muestran por tanto que la actividad de los materiales no está totalmente determinada por la concentración de titanio, sino que otros factores, como la coordinación de éste, el tamaño de los cristales o las dimensiones de las moléculas de reactivo, pueden influir en los resultados. En este sentido, es importante tener en cuenta que tanto el catalizador MvdP1 como MK1 tienen tamaños de cristal superiores al de MT4 (Figura 3.20), un factor que podría estar afectando a su actividad catalítica debido a un problema de difusión de los reactivos a través de la porosidad interna del catalizador. No obstante, este efecto queda atenuado en el catalizador MK1 por su mayor contenido en

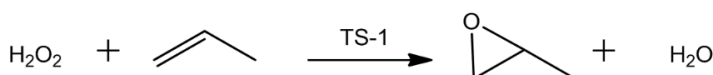
titanio, localizado en su mayoría en posiciones tetraédricas. Esta observación será discutida nuevamente en la reacción tipo test de epoxidación de propileno.

Por otra parte, destaca también la nula actividad catalítica mostrada por el catalizador sintetizado mediante la metodología descrita por Park y col. [71], a pesar de tener un contenido de titanio cercano al 1.4% en peso y en coordinación tetraédrica. Este resultado experimental podría estar relacionado con las propiedades texturales del material, que exhibe menor superficie específica, así como un volumen microporoso inferior al resto de catalizadores.

En definitiva, estos datos reflejan que las zeolitas TS-1 son altamente activas en procesos de epoxidación de alquenos lineales, obteniéndose los mejores resultados con contenidos en titanio próximos al 1.2% p/p en el caso de que para su preparación se siga la metodología descrita por Taramasso. Los resultados catalíticos pueden ser mejorados mediante el empleo de otros métodos de síntesis, los cuales permiten aumentar el contenido de titanio tetraédrico en el catalizador. Estos hechos confirman la validez de la TS-1 para ser empleada *a priori* como un soporte activo y eficaz para generar catalizadores bifuncionales que sean óptimos en la epoxidación directa de propileno en un proceso *one-pot*.

#### 3.4.2.1.2 – Epoxidación de propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadida

Una vez confirmada la elevada actividad catalítica de este tipo de materiales en reacciones de epoxidación mediante el empleo de 1-hexeno como sustrato, se procedió a estudiar la reacción de epoxidación del propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadida, como paso previo a llevar a cabo la reacción a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, en una reacción *one-pot*.

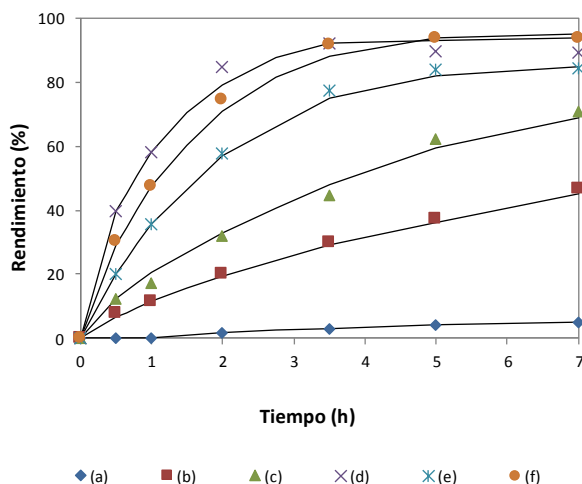


**Figura 3.36.** Esquema de reacción para la obtención de óxido de propileno a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Como ya comentamos en la introducción, el mecanismo de reacción implicado en la síntesis de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, continúa estando en discusión en la bibliografía. Sin embargo, la mayoría de los autores consideran que la formación de la especie oxidante resulta el paso limitante de la velocidad de la reacción global. De esta forma, en el inicio de la reacción *one-pot*, generaremos el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que será empleada como especie oxidante. Es por ello que en el comienzo de la reacción tendremos un medio de reacción con elevadas concentraciones de propileno en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por otra parte, considerando que la formación de la especie oxidante es la etapa lenta de la reacción, su concentración será inferior a la concentración de propileno en todo momento.

Teniendo en cuenta estos factores, las reacciones tipo test para la obtención de óxido de propileno en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *ex-situ* se han llevado a cabo con un gran exceso de propileno, habitualmente con relaciones  $R_{\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}_2} = 20$ .

Los primeros tests catalíticos se realizaron, al igual que en el caso del 1-hexeno, mediante el empleo de los catalizadores preparados a partir de la metodología descrita por Taramasso y col. (Tabla 3.1) Los resultados obtenidos al emplear catalizadores con distinto contenido de titanio se muestran en la Figura 3.37, observándose una tendencia similar a la observada cuando el 1-hexeno era el sustrato de la reacción.



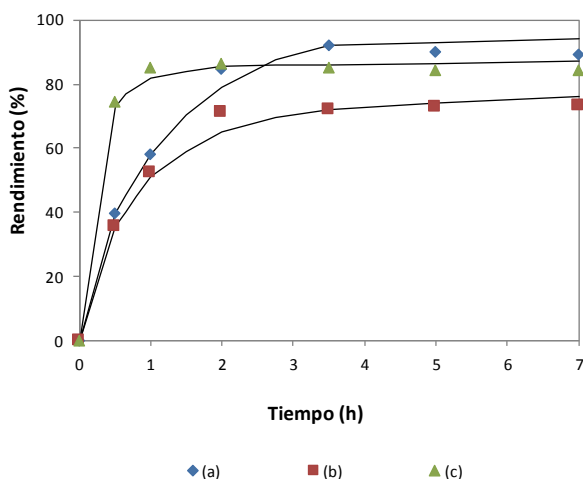
**Figura 3.37.** Producción de PO con  $\text{H}_2\text{O}_2$  *ex-situ* en presencia de catalizadores TS-1 con cantidades crecientes de titanio preparados mediante la metodología descrita por Taramasso y col. [39]: (a) MT1, (b) MT2, (c) MT3, (d) MT4, (e) MT5 y (f) MT7.

De manera general, la actividad catalítica aumenta al aumentar la concentración de titanio en su estructura. Es por ello que la actividad catalítica del catalizador MT1, con sólo 0.20% p/p de titanio en la red, es muy baja, alcanzando un 5% de rendimiento a las 7 horas de reacción. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de titanio tetraédrico, se observa un incremento de la actividad catalítica, obteniéndose rendimientos del 47% y 71% para los catalizadores MT2 y MT3, con contenidos de titanio del 0.58% p/p y 1.00% p/p, respectivamente. Cabe destacar que la actividad del catalizador MT7, con un contenido de titanio del 1.79% p/p, es superior al catalizador MT5, con un contenido del 1.30% p/p, a pesar de que el primero exhibe la presencia de pequeñas cantidades de titanio extrared (Figura 3.18). Los resultados también reflejan que la actividad catalítica a tiempos cortos del catalizador MT4 es superior a todos los anteriores, a pesar de tener un contenido inferior de titanio (1.20% p/p). Este comportamiento resulta similar al caso de la epoxidación del 1-hexeno (Figura 3.35). En este sentido, es importante tener en cuenta que, a niveles de

conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  altos, la actividad catalítica está fuertemente limitada por la concentración de oxidante, por lo que *a priori* la actividad del catalizador MT4 debe ser superior al resto de catalizadores en el caso de que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se genere *in-situ*.

Los resultados obtenidos muestran por tanto una tendencia similar al caso de las reacciones tipo test realizadas con 1-hexeno, empleando los catalizadores TS-1 sintetizados mediante el procedimiento de Taramasso, observándose un resultado óptimo al emplear el catalizador MT4, con un contenido de titanio en torno al 1.20% p/p. La menor actividad observada con los catalizadores MT5 y MT7 puede ser debida, al igual que en el caso anterior, a la presencia de especies inactivas de titanio extrared o a una baja dispersión del titanio debido al pequeño tamaño de cristal obtenido mediante esta metodología.

A continuación, al igual que en el caso del 1-hexeno, se probaron los catalizadores preparados por las metodologías descritas por van der Pool y Khomane (Figura 3.38), comparándose los resultados con aquellos obtenidos mediante el empleo de la metodología de Taramasso.



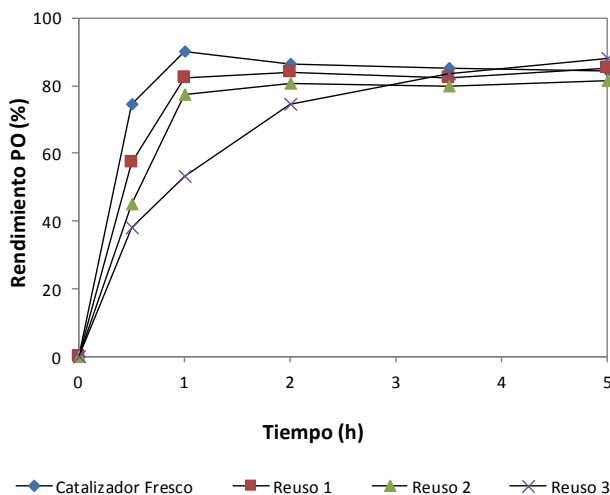
**Figura 3.38.** Rendimiento a PO de catalizadores sintetizados por diferentes procedimientos en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante: (a) MT4, (b) MvdP1 y (c) MK1.

Los resultados obtenidos con el catalizador TS-1 preparado mediante la metodología de van der Pol (MvdP1) muestran una actividad inferior respecto al material preparado a través de la metodología de Taramasso (MT4), alcanzando su máxima conversión a las 2 horas de reacción, a pesar de que el oxidante no ha sido consumido en su totalidad. Sin embargo, el catalizador preparado mediante el método de Khomane y col., MK1, muestra una actividad superior a MT4, obteniéndose un 85.0% de rendimiento tras 1h de reacción, frente al 58.1% obtenido por este último. Aunque esta tendencia fue también observada en

el caso de la epoxidación de 1-hexeno, la diferencia es mayor ahora, lo que sugiere que el reducido tamaño de la molécula de propileno permite minimizar posibles problemas de difusión.

Estos datos indican que, a pesar de exhibir un tamaño de cristal más grande, los catalizadores sintetizados mediante la metodología de Khomane y col. dan lugar a una actividad catalítica superior al resto en la reacción de epoxidación de propileno, ya que poseen un mayor número de centros activos para llevar a cabo la reacción de epoxidación.

Es importante que los catalizadores heterogéneos sean reutilizables, por lo que también estudiamos la estabilidad hidrotérmal del catalizador MK1 mediante su reutilización en reacciones catalíticas consecutivas, sin llevar a cabo regeneraciones intermedias del material. Los resultados obtenidos mostraron que mientras que la selectividad del material permanecía constante durante los reusos, su actividad catalítica a tiempos cortos decrecía, aunque tiempos más largos de reacción daban lugar al consumo total del  $H_2O_2$  añadida, obteniéndose PO con elevadas selectividades (Figura 3.39).



**Figura 3.39.** Actividad catalítica y reusos del catalizador TS-1 preparado mediante la ruta micelar de Khomane y col. [179]. Condiciones de reacción:  $R_{H_2O_2/Ti} = 120$ . Propileno añadido en exceso,  $H_2O_2$  es reactivo limitante. 14 bar de presión, 60°C, 5h.

Aunque es cierto que la actividad catalítica desciende ligeramente durante los consecutivos reusos, este comportamiento está relacionado con la formación de coque en los canales zeolíticos, por lo que la actividad catalítica de los materiales puede restaurarse

mediante la calcinación del catalizador a 550°C [19]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el objetivo de la presente tesis es el empleo de catalizadores bifuncionales Pd(M)@TS-1 para llevar a cabo la epoxidación de propileno a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dando lugar este tipo de tratamientos a altas temperaturas al sinterizado de las nanopartículas, afectando negativamente a su actividad catalítica. Esta particularidad será discutida con más detalle en el apartado dedicado a la estabilidad de los catalizadores bifuncionales.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en el presente apartado nos han permitido evaluar la actividad catalítica de distintos catalizadores TS-1 en la reacción de epoxidación de propileno, siendo identificada la síntesis micelar, desarrollada por Khomane y col., como el procedimiento de síntesis más favorable para la obtención de catalizadores TS-1 con elevada actividad catalítica. Las propiedades físico-químicas de este catalizador resultan de un procedimiento de síntesis que combina condiciones hidrotermales y el empleo de agentes tensoactivos, permitiendo la obtención de un catalizador TS-1 con un alto contenido de titanio (~ 2% p/p) en coordinación tetraédrica, que exhibe a su vez una elevada actividad catalítica en procesos de oxidación.

#### 3.4.2.2 – Reacciones de epoxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*

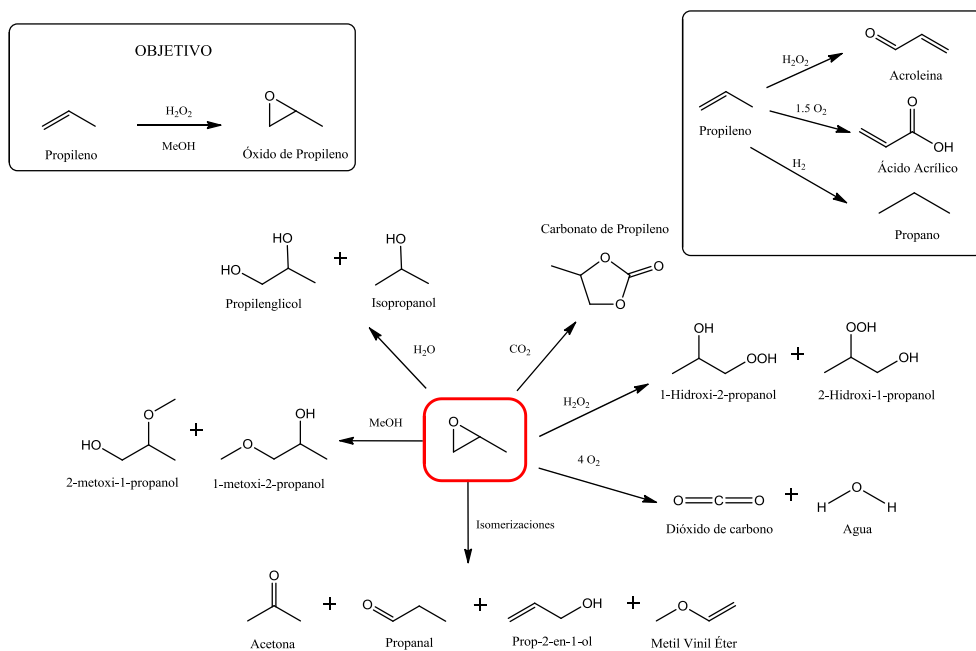
Una vez seleccionado el procedimiento micelar como el método de síntesis óptimo para la obtención de zeolitas TS-1 más activas, se sintetizaron diferentes catalizadores bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas. Los catalizadores más relevantes, así como sus propiedades físico-químicas más importantes han sido mostradas en el apartado de caracterización (Tablas 3.3 y 3.4).

Es importante destacar que cuando la obtención de óxido de propileno se lleva a cabo mediante el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, se pueden producir diversas reacciones secundarias que no ocurren al emplear directamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *ex-situ*. El motivo radica en que para la obtención del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in-situ* es necesario adicionar H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> al medio de reacción, dos especies que pueden dar lugar a productos de reacción no deseados por reacción directa con el propileno o con el óxido de propileno. Además, las nanopartículas metálicas implicadas en la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no son totalmente selectivas y pueden generar agua que en presencia de óxido de propileno daría lugar a propilenglicol. Adicionalmente, el empleo de CO<sub>2</sub> como disolvente de reacción también puede dar lugar a diversos productos de reacción no deseados, como carbonato de propileno.

Por lo tanto, debido al elevado número de productos de reacción no deseados que pueden obtenerse en este proceso, es importante encontrar las condiciones de reacción más favorables tanto para la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in-situ* como para la formación de PO, así como conocer los procesos y reacciones que dan lugar a los productos no deseados. En la Figura 3.40 se muestran los productos de reacción más comunes que han sido descritos en

bibliografía para la obtención de óxido de propileno a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, así como el camino de reacción teórico que daría lugar a su obtención.

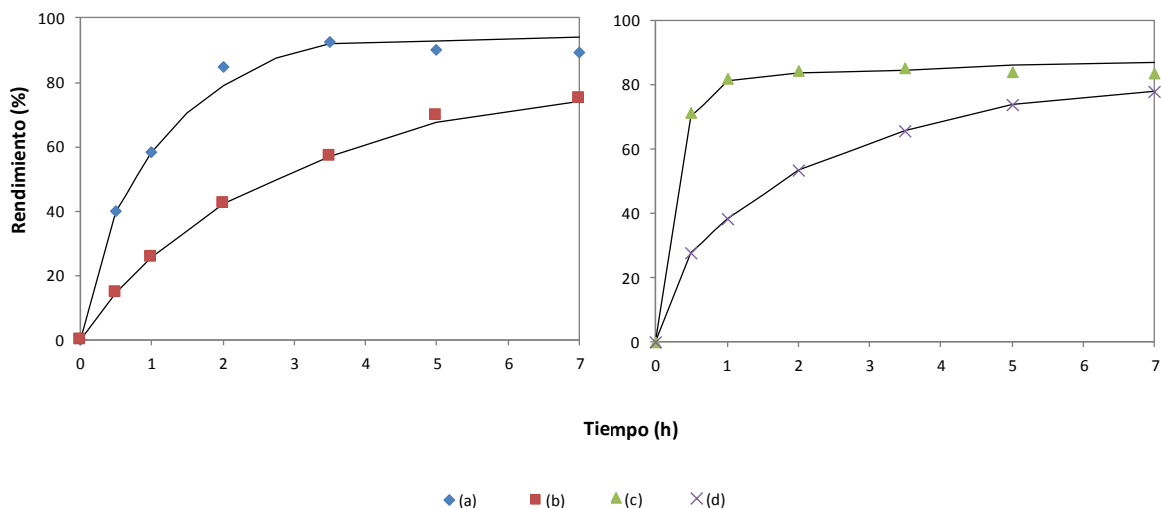
Entre los productos de reacción no deseados destacan la formación de 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol y propilenglicol, subproductos de reacción que se obtienen a partir de la reacción del óxido de propileno con metanol o agua, respectivamente, cuya obtención está catalizada por la presencia de especies ácidas en el medio de reacción [65, 66]. Además, es importante tener en cuenta que el paladio, además de ser capaz de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , es también un metal conocido por su alta reactividad en reacciones de hidrogenación de alquenos [207-209]. Por todo ello, las condiciones de reacción deben ser cuidadosamente seleccionadas para optimizar los resultados catalíticos y la selectividad hacia el óxido de propileno, minimizando la producción de propano, metoxi-alcoholes y propilenglicol (Figura 3.40).



**Figura 3.40.** Productos y subproductos más comunes en la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  [210].

Por otra parte, es importante tener en cuenta que la deposición de nanopartículas metálicas provoca un bloqueo parcial de los poros y canales internos de la zeolita (Tablas 3.3 y 3.4), lo que puede dar lugar a problemas de difusión, viéndose afectada la capacidad de los materiales para llevar a cabo reacciones de epoxidación, una vez formada el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Teniendo esto en cuenta, comparamos la actividad catalítica mostrada por dos

catalizadores TS-1 en la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida antes y después de la deposición de nanopartículas metálicas. En concreto, depositamos nanopartículas de paladio y platino sobre MT4 y MK1, obteniendo los catalizadores bifuncionales Pd02Pt002MT y Pd02Pt002, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran la Figura 3.41.



**Figura 3.41.** Rendimiento a PO con  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida obtenida mediante el empleo de catalizadores TS-1 antes y después de la deposición de nanopartículas metálicas: (a) MT4, (b) Pd02Pt002MT, (c) MK1 y (d) Pd02Pt002.

Como se puede apreciar en la Figura 3.41, la deposición de nanopartículas metálicas, tanto sobre TS-1 preparada mediante la metodología original como sobre la metodología micelar, da lugar a un acusado descenso de la actividad catalítica como consecuencia de dos motivos principales: (i) el bloqueo parcial de los poros y canales internos de la TS-1 por las nanopartículas, y (ii) una posible descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida, como consecuencia de su reacción con las nanopartículas metálicas para dar lugar a  $\text{H}_2\text{O}$  [172, 211, 212]. Sin embargo, a pesar del descenso de la actividad catalítica, la presencia de las nanopartículas es necesaria para poder llevar a cabo la reacción de síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pues son las encargadas de generar la especie oxidante mediante la reacción entre  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . En este sentido, es importante destacar que de los dos catalizadores bifuncionales, es aquel sintetizado a partir de la TS-1 micelar (Pd02Pt002) el que muestra mayor actividad en la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida.

#### 3.4.2.2.1 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdPt@TS-1

Los catalizadores basados en la deposición de paladio sobre distintos soportes han mostrado ser capaces de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en presencia de disolventes orgánicos y condiciones tipo *batch* (Apartado 3.1.3). Además, se ha descrito [133] que la



adición de pequeñas cantidades de platino, en catalizadores Pd@TS-1, como promotor metálico, mejoraban apreciablemente los resultados catalíticos. En concreto, el catalizador Pd02Pt002@TS-1, que combinaba tanto una elevada actividad catalítica para la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como una menor actividad para la descomposición de la misma, resultaba idóneo para llevar a cabo la síntesis directa de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*.

Teniendo esto en cuenta, los primeros tests catalíticos realizados fueron llevados a cabo con este catalizador, estudiando diferentes variables con el objetivo de encontrar aquellas condiciones de reacción capaces de optimizar el proceso de producción de PO.

**Tabla 3.5.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* y en presencia de CO<sub>2</sub> como disolvente, empleando catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1.

Entrada	Catalizador @TS-1	Co-Solvente	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> /H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	X <sub>C3=</sub> <sup>b</sup> (%)	S <sub>PO</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>MP</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>PG</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>C3</sub> <sup>c</sup> (%)	R <sub>PO</sub> <sup>d</sup> (%)
1	Pd02Pt002	-	1/1.5/1.3	52.5	6.1	-	1.0	92.7	3.2
2	Pd02Pt002	MeOH	1/1.0/1.5	53.0	19.1	10.2	1.3	68.8	10.1
3	Pd02Pt002	H <sub>2</sub> O	1/1/1	38.2	2.3	0	1.4	86.5	0.9
4	Pd02Pt002	MeOH+H <sub>2</sub> O	1/1.8/1.1	47.0	7.0	18.9	6.9	66.5	3.3
5	Pd02Pt002	MeOH+Al <sup>e</sup>	1/1.3/1.1	17.1	54.3	5.8	1.1	32.7	9.3
6	Pd02Pt002	H <sub>2</sub> O+Al	1/1.1/1.1	24.6	3.0	0	0.9	95.0	0.7
7	Pd02Pt002	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.5/1.0	24.3	40.1	0.5	1.1	56.3	9.7
8	Pd02Pt002	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.3/1.2	14.5	70.7	3.5	2.0	21.2	10.3

Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 5h, con presión entre 75-80 bar y 60°C. En cada test se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente (d) % Rendimiento a PO, (e) Inhibidor de la acidez, en este caso, acetato amónico.

En un primer test catalítico, empleamos este catalizador en presencia de CO<sub>2</sub> como único disolvente de reacción. Resultados presentes en la bibliografía [175] mostraban que mediante el uso de un catalizador TS-1 con un contenido en paladio del 0.5% (p/p) se obtenían selectividades al epóxido y conversiones de propileno en torno al 90% y al 7.5%, respectivamente. Estos resultados se alcanzaban debido a las propiedades físico-químicas del CO<sub>2</sub>, el cual permitía la formación de una sola fase de reacción en presencia de propileno, oxígeno e hidrógeno, eliminando problemas asociados a la difusión entre fases, evitando al mismo tiempo el empleo de otros co-solventes, como metanol y agua que podrían dar lugar a productos secundarios no deseados. No obstante, como se observa en la Tabla 3.5 (Entrada 1), cuando empleamos estas condiciones de reacción se obtuvo una elevada conversión de propileno, pero también una elevada selectividad para la obtención de propano, junto a una baja selectividad al epóxido. Además, se observó la formación de pequeñas cantidades de propilenglicol, resultado de la reacción del epóxido con el agua del medio. Aunque en este caso no se añadió agua al medio de reacción, es necesario tener en

cuenta que los catalizadores basados en paladio no son sólo capaces de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sino que también pueden formar agua que en presencia de  $\text{CO}_2$  dará lugar a una atmósfera fuertemente ácida que cataliza reacciones secundarias de apertura del epóxido [213].

Por tanto, los resultados obtenidos en ausencia de co-solvente no fueron los óptimos, por lo que se decidió adicionar pequeñas cantidades de algunos de ellos junto con el  $\text{CO}_2$ . Como se observa en la Tabla 3.5 (Entrada 2), la adición de metanol dio lugar a un importante aumento de la selectividad al epóxido, así como en el rendimiento final de la reacción. Estos resultados sugieren, como ya se indicó, que la presencia del alcohol es importante para la formación del intermedio cíclico de 5 miembros como especie activa en reacciones de epoxidación con catalizadores basados en titanio (Figura 3.4) [43]. Sin embargo, el empleo de metanol también favoreció la formación de productos derivados de la apertura del anillo (metoxipropanoles y propilenglicol), los cuales provienen de la reacción del óxido de propileno con metanol o agua en presencia de un medio de reacción ácido (Figura 3.40).

Por otra parte, cuando se empleó agua en lugar de metanol como co-solvente, se observó un importante descenso en la selectividad a PO (Tabla 3.5, Entrada 3). El motivo, además de las dificultades para la formación de la especie intermedia activa de 5 miembros, sería atribuible a la menor solubilidad de los reactivos gaseosos en agua respecto al metanol [127, 214-217], lo que dificulta el acceso de los mismos al centro activo del catalizador.

Paralelamente, también se estudió el efecto de la adición conjunta de agua y metanol como co-solventes, obteniendo resultados intermedios entre los obtenidos cuando se utilizaba metanol o agua de forma independiente, observándose una elevada selectividad a productos de apertura de anillo (Tabla 3.5, Entrada 4). En este caso, la presencia de agua junto con  $\text{CO}_2$  da lugar a un medio fuertemente ácido [213], lo que facilita la reacción entre el PO formado y el metanol, dando lugar a productos no deseados.

Hasta el momento, los resultados catalíticos muestran que, aunque el propano sigue siendo el producto mayoritario de la reacción, la adición tanto de metanol como de una mezcla de metanol-agua como co-solventes resulta en una mejora en la eficiencia del proceso, obteniéndose mejores selectividades y, por lo tanto, mayores rendimientos para la obtención del epóxido. Además, aunque durante estas pruebas también detectamos la presencia de productos derivados de la apertura del epóxido, es importante remarcar que su obtención requiere la formación previa de PO, por lo que la selectividad del proceso pueda quizás mejorarse mediante el control de las condiciones de reacción que permitan evitar estas reacciones secundarias no deseadas.

Es por ello que, considerando la acidez intrínseca de nuestro catalizador zeolítico, así como la acidez resultante del empleo de  $\text{CO}_2$  como disolvente, se decidió adicionar un inhibidor de la acidez que permitiera reducir el número de reacciones secundarias. En la

Tabla 3.5 (Entradas 5-7), se muestra el efecto de añadir acetato amónico en presencia de distintos co-solventes. Los resultados reflejan cómo la adición de este inhibidor tiene un fuerte efecto tanto en la conversión como en la selectividad de la reacción. En concreto, en los casos en los que el acetato amónico se encuentra en presencia de metanol o una mezcla de metanol-agua como co-solventes (Entradas 5 y 7) se observa un descenso en la conversión, así como un aumento en la selectividad al epóxido. La adición de esta especie al medio de reacción podría tener dos consecuencias: por un lado, permitiría neutralizar la acidez intrínseca del material, debido a la presencia de grupos Si-OH [218], así como la acidez asociada al CO<sub>2</sub>, y por otro, la presencia de especies acetato ha demostrado tener un importante efecto en la estabilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formada, aumentando la selectividad en esta reacción intermedia [219]. En los resultados destaca también el efecto de adicionar acetato amónico junto con el agua (Entrada 6). En concreto, aunque la selectividad a PO es muy baja debido a la dificultad de generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ausencia de metanol, es importante remarcar que la adición del inhibidor, en general, reduce de forma apreciable la obtención de propano. Aunque el motivo de esta observación experimental continúa en discusión, el efecto de la adición de nitrato amónico, acetato amónico y otras bases en la supresión de la reacción de hidrogenación ha sido descrito previamente tanto en presencia de catalizadores basados en Pd [176], como en presencia de catalizadores basados en Au [220-222].

No obstante, entre todos estos resultados destaca el empleo conjunto de metanol y agua junto con el inhibidor de acidez (Entrada 7) que produce un descenso en la conversión (24.3%), observándose a su vez un importante incremento en la selectividad a epóxido (40.1%), resultado de la inhibición de reacciones de apertura de anillo. Además, estos resultados catalíticos pudieron mejorarse mediante la optimización de la proporción C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (1/1.3/1.2), alcanzándose un 70.7% de selectividad a PO, con una conversión de propileno del 14.5% (Tabla 3.5, Entrada 8). Este último resultado refleja que la obtención de propano está fuertemente influenciada por la concentración de hidrógeno en el inicio de la reacción, el cual promueve tanto su formación como la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sintetizada [92, 93], sugiriendo que las condiciones idóneas para llevar a cabo la epoxidación de propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* son aquellas en las que H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se adicionan en cantidades equimolares.

Una vez estudiadas las condiciones de reacción que optimizan de manera más eficiente la actividad y selectividad de los catalizadores bifuncionales, se consideró el efecto del contenido de especies metálicas en el catalizador. El efecto de adicionar platino como promotor metálico también fue analizado, ya que su presencia ha sido descrita por diferentes autores como beneficiosa para la producción tanto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [102], como de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* [173, 174] (Tabla 3.6).

**Tabla 3.6.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* y en presencia de CO<sub>2</sub> como disolvente, empleando catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1.

Entrada	Catalizador @TS-1	Co-Solvente	C <sub>3</sub> =/H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	X <sub>C3</sub> = <sup>b</sup> (%)	S <sub>PO</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>MP</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>PG</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>C3</sub> <sup>c</sup> (%)	R <sub>PO</sub> <sup>d</sup> (%)
1	Pd02	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al <sup>e</sup>	1/1.3/1.1	11.4	72.3	3.9	1.8	22.0	8.2
2	Pd02Pt002	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.3/1.2	14.5	70.7	3.5	2.0	21.2	10.3
3	Pd04Pt004	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.2/1.0	15.4	65.1	3.5	1.8	28.8	10.0
4	Pd05Pt005	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.3/1.2	13.7	70.0	3.5	1.8	24.2	9.6
5	Pd10Pt01	MeOH+H <sub>2</sub> O+Al	1/1.0/1.2	10.1	74.7	3.7	3.5	17.7	7.5

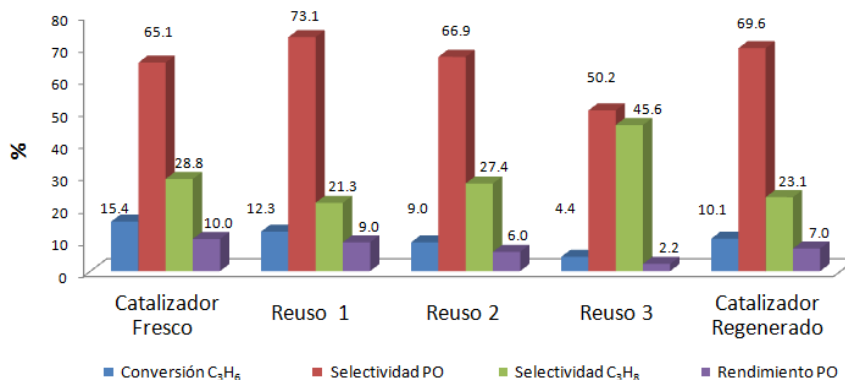
Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 5h, con presión entre 75-80 bar y 60°C. En cada reacción se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente, (d) % Rendimiento a PO, (e) Inhibidor de la acidez, acetato amónico.

Los resultados obtenidos mediante el empleo del catalizador Pd02@TS-1 (Tabla 3.6, Entrada 1) muestran una selectividad similar a la obtenida con Pd02Pt002@TS-1 (Entrada 2), pero con una menor conversión de propileno, lo que sugiere una formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más baja y, por tanto, un rendimiento menor de PO. Este hecho confirma que la adición de platino como promotor metálico permite mejorar la actividad del catalizador y la selectividad del proceso en las condiciones de reacción aquí evaluadas [101, 173]

Por otra parte, en la Tabla 3.6 (entradas 3-5) se observa como un aumento en el contenido de nanopartículas metálicas en los catalizadores bifuncionales da lugar a un descenso de la conversión de propileno, reduciéndose también progresivamente el rendimiento de la reacción. Este hecho puede ser debida a dos motivos principales: i) el descenso de la actividad catalítica de los materiales al bloquearse de manera parcial sus poros y canales internos por la deposición de cantidades crecientes de nanopartículas metálicas, y ii) al incremento de la tasa de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada y al descenso de la selectividad hacia la formación de esta misma, dando lugar a cantidades crecientes de agua.

Por último, también se estudió la estabilidad de los catalizadores bifuncionales PdPt@TS-1 mediante la reutilización de los mismos en sucesivos ciclos catalíticos (Figura 3.42). Los resultados reflejaron que la selectividad del proceso se mantiene constante durante los primeros reusos, mientras que la conversión va decreciendo. El tercer reuso muestra, en cambio, un descenso notable tanto en la conversión como en la selectividad a PO, mientras que aumenta la selectividad a propano, confirmándose la progresiva desactivación del catalizador.

Tras llevar a cabo tres reusos, el catalizador se regeneró a 150°C (Figura 3.12) y se probó a continuación, observándose como el catalizador recupera parcialmente su actividad catalítica inicial.



**Figura 3.42.** Actividad catalítica y reutilización del material Pd04Pt004 preparado mediante la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1 sintetizada mediante la metodología micelar.

Teniendo en cuenta estos resultados, el catalizador fue calcinado a 550°C con el procedimiento estándar para la calcinación de TS-1 (Figura 3.11) con el fin de eliminar totalmente la materia orgánica posiblemente ocluida en el interior del catalizador como consecuencia del propio proceso de reacción. Sin embargo, tras este tratamiento a mayor temperatura, el catalizador ya no es capaz de generar PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, debido, en su mayor parte, a la aglomeración de las nanopartículas metálicas que quedan inactivas.

Estos resultados demuestran que la reacción de epoxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* puede ser llevada a cabo mediante el empleo de catalizadores bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas de paladio y platino sobre TS-1. No obstante, la selectividad global del proceso debería mejorarse para que esta metodología pudiese llegar a aplicarse a nivel industrial.

#### 3.4.2.2.2 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdAu@TS-1 [223]

Los resultados obtenidos mediante el empleo de los catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino han sido prometedores, demostrando la viabilidad de llevar a cabo las dos reacciones mediante el empleo de un sólo catalizador bifuncional.

Sin embargo, los resultados obtenidos, especialmente los referidos a la selectividad del proceso, estaban por debajo de los más convenientes para su posible aplicación futura.

Como ya comentamos con anterioridad, los catalizadores TS-1 son altamente selectivos para la síntesis de PO a partir de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  *ex-situ*. Sin embargo, los catalizadores para la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  son mucho menos selectivos, como consecuencia de las reacciones secundarias y paralelas que detallamos en la Figura 3.6. Es por ello que, *a priori*, para mejorar los resultados catalíticos de la reacción global para la producción de PO, sería importante centrarse en optimizar la obtención de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para ello, la mejor alternativa podría ser el empleo de catalizadores basados en la deposición conjunta de nanopartículas de Pd y Au sobre diferentes soportes, los cuales han mostrado una actividad catalítica elevada en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , tal y como queda reflejado en la bibliografía reciente [103, 106]. Además, este tipo de catalizadores son activos en presencia de  $\text{CO}_2$  y metanol como medio de reacción [134-137], por lo que serían adecuados en nuestro sistema de reacción. Teniendo en cuenta estas observaciones, se procedió a estudiar la obtención de PO mediante el empleo de catalizadores de PdAu@TS-1, buscando las condiciones de reacción idóneas, de forma que se mejoraran tanto la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como la selectividad en la obtención de PO.

En la Tabla 3.7 se muestran los distintos resultados obtenidos, empleando el catalizador Pd10Au10@TS-1 como referencia y siendo comparado con catalizadores bifuncionales en los que sólo está presente una de las especies metálicas.

**Tabla 3.7.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* y en presencia de  $\text{CO}_2$  como disolvente.

Entrada	Catalizador @TS-1	Co-Solvente	$\text{C}_3^=/\text{H}_2/\text{O}_2^a$	$\text{X}_{\text{C}_3^=}^b$ (%)	$\text{S}_{\text{PO}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{MP}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{PG}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{C}_3^=}^c$ (%)	$\text{R}_{\text{PO}}^d$ (%)
1	Pd10Au10	-	1/0.9/0.9	1.2	-	-	-	>99	-
2	Pd10Au10	MeOH	1/1.2/0.8	64.9	2.2	1.1	-	96.7	1.4
3	Pd10	MeOH	1/1.1/1.0	36.9	25.9	8.6	0.6	64.9	9.5
4	Au10	MeOH	1/1.2/1.1	29.0	1.7	1.3	-	97.0	0.5
5	Pd10Au10	$\text{H}_2\text{O}$	1/1.0/1.0	37.0	1.3	-	0.4	94.4	0.5
6	Pd10Au10	$\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}$	1/1.1/1.2	52.4	1.5	4.9	0.5	93.1	0.8
7	Pd10Au10	$\text{MeOH}+\text{Al}^e$	1/1.0/1.0	15.8	75.5	2.8	1.1	16.3	11.9
8	Pd10Au10	$\text{H}_2\text{O}+\text{Al}$	1/0.8/1.3	15.9	33.0	-	1.2	63.4	5.2
9	Pd10Au10	$\text{MeOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{Al}$	1/1.2/1.3	17.9	57.8	3.0	1.3	37.9	10.3
10	Pd10	$\text{MeOH}+\text{Al}$	1/1.2/1.2	11.5	75.0	3.9	1.1	19.9	8.6
11	Au10	$\text{MeOH}+\text{Al}$	1/1.0/1.0	2.6	9.0	-	-	91.0	0.2
12	Pd10Au10	$\text{MeOH}+\text{Al}+\text{NaBr}$	1/0.9/1.0	12.9	83.4	2.7	0.3	13.5	10.8

Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 5h, con presión entre 75-80 bar y 60°C. En cada reacción se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente, (d) % Rendimiento a PO, (e) Inhibidor de la acidez, en este caso, acetato amónico.

Los datos obtenidos reflejan que el catalizador Pd10Au10@TS-1 no da lugar a PO empleando CO<sub>2</sub> como único disolvente de la reacción. Estos resultados destacan ya que los catalizadores PdPt@TS-1 sí mostraban actividad en las mismas condiciones de reacción, aunque con bajas selectividades de PO. Además, cabe remarcar la baja actividad catalítica, incluso para la formación de propano, a diferencia de los resultados obtenidos al emplear por el ejemplo el catalizador Pd02Pt002@TS-1 (Tabla 3.5, Entrada 1). Por lo tanto, la aleación de PdAu, formada mediante la reacción entre el oro y el paladio, presenta una actividad catalítica para la hidrogenación menor a la del paladio, en ausencia de co-solventes [105].

De forma análoga a los experimentos realizados con los catalizadores PdPt@TS-1, también se estudió la adición de metanol como co-solvente en el medio de reacción, lo cual había resultado muy beneficioso en el caso anterior (Tabla 3.5, Entrada 2). Sin embargo, los resultados obtenidos con el catalizador Pd10Au10@TS-1 mostraron una elevada selectividad de propano (96.7%) como principal producto de reacción, detectándose la presencia de muy bajas cantidades de productos de apertura de epóxido, así como del mismo epóxido (Tabla 3.7, Entrada 2). Como hemos comentado en el caso de los catalizadores de PdPt@TS-1, aunque el objetivo de la presente tesis es la obtención de PO, el hecho de obtener productos de apertura de epóxido es importante, ya que estos se han formado a partir del PO, lo que *a priori* significa que optimizando las condiciones de reacción se podría obtener PO, evitando su descomposición.

Con el objetivo de constatar esta observación, se prepararon catalizadores que contenían sólo uno de los dos metales, estudiándose su actividad catalítica en presencia de metanol como co-solvente de la reacción (Tabla 3.7, Entradas 3 y 4). Como puede observarse, el catalizador que contiene sólo nanopartículas de paladio dio lugar a un 36.9% de conversión de propileno y un 25.9% de selectividad al epóxido, observándose la presencia de productos de apertura de epóxido, mayoritariamente metoxipropanoles. Por el contrario, el catalizador que contiene sólo nanopartículas de oro proporcionó un valor similar de conversión de propileno (29.0%), pero sólo se observaron trazas de óxido de propileno, ya que la selectividad al epóxido es muy baja (1.7%), siendo el propano el producto mayoritario de la reacción. De esta forma, los resultados catalíticos, empleando metanol como co-solvente muestran que la adición de oro resulta contraproducente debido a su elevada capacidad para dar lugar a propano como producto de reacción en presencia de metanol.

Teniendo en cuenta estos resultados, al igual que en el caso de los catalizadores de PdPt@TS-1, la reacción se llevó a cabo en presencia de agua y una mezcla metanol/agua (Tabla 3.7, Entradas 5 y 6). Los resultados volvieron a mostrar una elevada selectividad a propano, detectándose sólo trazas de PO, tal y como pasaba cuando empleábamos metanol

como único co-solvente. Además, la conversión de propileno empleando tanto agua como una mezcla metanol/agua es inferior a cuando se emplea sólo metanol, siempre en presencia de CO<sub>2</sub>. La explicación más plausible a este comportamiento radica principalmente en tres motivos: (i) la mayor solubilidad del metanol respecto al agua en CO<sub>2</sub> [224, 225], (ii) la mayor solubilidad de propileno [226], hidrógeno y oxígeno [127, 214-217] en metanol que en agua y, (iii) la mayor dificultad de formar la especie intermedia activa de 5 miembros en ausencia de metanol.

Considerando los resultados obtenidos anteriormente con los catalizadores de PdPt@TS-1, se decidió emplear acetato amónico como inhibidor tanto de la acidez del medio de reacción como de aquella intrínseca del catalizador (Tabla 3.7, Entradas 7-9). Los resultados muestran que la adición del inhibidor tuvo un efecto muy positivo en todos los casos, observándose un descenso acusado de la conversión de propileno acompañado de un aumento importante en la selectividad de obtención del PO. En concreto, en el caso en que se usó metanol como co-solvente (Tabla 3.7, Entrada 7), se observó un marcado incremento de la selectividad (75.5%) para la obtención de PO, así como un descenso de la conversión (15.8%), lo que resultó en un rendimiento del 11.9%. La adición del inhibidor de acidez cuando se utilizó agua como co-solvente mostró una importante mejoría respecto a los resultados obtenidos sin inhibidor de acidez, alcanzándose selectividades del 33% con conversiones similares al caso anterior, dando lugar a un rendimiento del 5.2%. Por último, la presencia de una mezcla metanol/agua como co-solvente dio lugar a resultados intermedios, con una conversión de propileno y selectividad del epóxido del 17.9% y 57.8% respectivamente, y un rendimiento del 10.3%. Estos resultados sugieren, una vez más, que la adición de acetato amónico no sólo inhibe la reacción de apertura del epóxido sino que también reduce de manera significativa la producción de propano, siendo éste un comportamiento que ya se había detectado con los catalizadores de PdPt@TS-1 [210].

Por otra parte, también se estudió la actividad catalítica obtenida al emplear catalizadores bi-funcionales que tan sólo contenían nanopartículas de oro o de paladio en presencia de metanol y acetato amónico (Tabla 3.7, Entradas 10 y 11). Los resultados mostraron, una vez más, la baja actividad del oro como único metal en el catalizador, en las condiciones de reacción estudiadas, así como su elevada capacidad para dar lugar a propano, obteniéndose sólo trazas de PO. Por el contrario, los resultados obtenidos mediante el empleo del catalizador Pd10@TS-1 alcanzaron una elevada selectividad al epóxido (75.0%) con conversiones de propileno del 11.5%.

De esta forma, los resultados obtenidos al emplear el catalizador Pd10Au10@TS-1 en presencia de metanol y acetato amónico, como co-solvente e inhibidor de la acidez respectivamente, fueron superiores a los obtenidos mediante el empleo de Pd10@TS-1 (Tabla 3.7, Entradas 7 y 10), mostrando un claro beneficio al emplear catalizadores basados



en la deposición conjunta de paladio y oro. Estos resultados prueban el efecto sinérgico existente entre paladio y oro, el cual ya había sido descrito en reacciones de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [127, 137, 227, 228]. Como ya comentamos en la introducción del presente capítulo, la función del oro implica la modificación de las características físico-químicas del paladio, aumentando la eficiencia del proceso. En esta misma línea se muestra un reciente estudio publicado por Shin y col. [212] cuyas conclusiones mostraron que (i) la actividad del paladio para la reacción de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es superior a la del oro, y (ii) al someter un catalizador a un tratamiento térmico en el que se produce la aleación entre paladio y oro, se produce un descenso de la actividad del catalizador en la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respecto al mismo catalizador sin alear. Estas dos observaciones experimentales avalan una vez más la posible modificación de las características físico-químicas del paladio por parte del oro.

Paralelamente, existen ejemplos en bibliografía en los que se demuestra que la adición de pequeñas cantidades de haluros, con concentraciones en torno a 3-10 mM en el medio de reacción, tiene un efecto positivo en la formación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuando se emplean nanopartículas de paladio. Aunque el motivo de esta observación experimental continúa siendo tema de debate, actualmente se considera que los haluros (comúnmente bromuro o yoduro) interactúan con la nanopartícula de paladio inhibiendo la reacción de formación de agua, por lo que su adición tiene un efecto tanto en la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada como en la selectividad del proceso [94, 111, 112]. Por ello, se estudió el efecto que tenía la adición de bromuro sódico con una concentración 6 mM en el medio de reacción (Tabla 3.7, Entrada 12). Los resultados obtenidos reflejaron que el empleo de NaBr mejoraba la selectividad de la reacción, alcanzándose conversiones del 12.9% y selectividades del 83.4%, lo que supone un rendimiento de óxido de propileno del 10.8%. Sin embargo, aunque la adición de bromuro sódico permitió aumentar la selectividad del proceso, también provocó un ligero descenso en la conversión. Además, su uso continuado puede limitar la vida útil del catalizador, ya que el Na o el K, alcalinos comúnmente asociados a los haluros, suelen acumularse en catalizadores heterogéneos durante los reusos, bloqueando centros activos y reduciendo la actividad del material [60, 229]

En general, estos resultados confirman que la deposición de nanopartículas formadas por aleaciones paladio/oro sobre TS-1 da lugar a sistemas catalíticos bi-funcionales que permiten mejorar los resultados catalíticos obtenidos mediante los catalizadores basados en la deposición de paladio/platino.

Por otra parte, la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especialmente con este tipo de nanopartículas paladio/oro, suele llevarse a cabo a bajas temperaturas de reacción, normalmente cercanas a 0°C [127, 230] o a temperatura ambiente [231], mientras que la epoxidación de propileno se realiza a temperaturas más altas [72, 232, 233]. Esta diferencia

de temperaturas óptimas para las reacciones individuales explica que en la bibliografía se encuentren ejemplos en los que el proceso global se lleva a cabo a temperaturas que oscilan desde los 40°C [83, 171] hasta los 300°C [149, 154, 166, 234, 235]. Teniendo en cuenta este amplio rango de temperaturas, era necesario estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de producción directa de PO (Tabla 3.8).

**Tabla 3.8.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* y en presencia de CO<sub>2</sub> como disolvente y acetato amónico como inhibidor de acidez, a distintas temperaturas de reacción.

Entrada	Temperatura (°C)	C <sub>3</sub> =/H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	X <sub>C3</sub> <sup>b</sup> (%)	S <sub>PO</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>MP</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>PG</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>C3</sub> <sup>c</sup> (%)	R <sub>PO</sub> <sup>d</sup> (%)
1	Tamb <sup>e</sup>	1/0.9/1.0	4.0	77.1	1.5	-	18.9	3.1
2	40	1/0.9/1.0	9.3	77.5	0.7	0.4	14.4	7.2
3	50	1/1.0/1.1	10.7	69.2	1.8	1.3	23.5	7.4
4	60	1/1.0/1.0	15.8	75.5	2.8	1.1	16.3	11.9
5	70	1/0.9/1.1	16.9	70.5	12.3	2.2	8.1	11.9
6	80	1/1.2/1.0	20.1	45.2	26.2	10.8	14.3	9.1

Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 5h, con presión entre 75-80 bar, variando la temperatura en cada caso. En cada reacción se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente, (d) % Rendimiento a PO, (e) Temperatura ambiente. Resultados obtenidos con el catalizador Pd10Au10.

En líneas generales, los resultados obtenidos muestran que la conversión de propileno aumenta y la selectividad disminuye al aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, los mejores rendimientos de PO se obtienen a temperaturas en torno a 60°C, obteniéndose los valores de conversión y selectividad que maximizan la obtención de PO.

De forma adicional, la optimización de la composición del catalizador bifuncional empleado podría mejorar los resultados catalíticos obtenidos, por lo que durante este apartado también se han realizado estudios para determinar la concentración óptima de nanopartículas metálicas, así como la relación paladio/oro más adecuada que permita alcanzar mejores resultados catalíticos (Tabla 3.9).

En primer lugar, se estudió la actividad de catalizadores con cantidades similares de paladio y oro (Tabla 3.9, Entradas 1-4), observando que la mayor eficiencia de los resultados se obtiene con el catalizador Pd10Au10@TS-1. En líneas generales, se apreció un incremento de la selectividad de propano conforme aumenta el contenido metálico debido a la elevada capacidad de paladio y oro para llevar a cabo reacciones de hidrogenación. Además, se observó un descenso de la selectividad tanto a óxido de propileno como a productos de apertura de anillo al incrementarse el contenido metálico de los catalizadores,

lo que confirma que el descenso de la capacidad de epoxidación está relacionado con este factor.

A continuación, se estudiaron diferentes relaciones Pd/Au (Tabla 3.9, Entradas 5-7), observándose los mejores resultados al emplear el catalizador Pd10Au02@TS-1, dando lugar a una conversión y selectividad del epóxido del 15.6 y 82.9%, respectivamente, lo que resulta en un rendimiento de óxido de propileno del 12.9%. Por lo tanto, el uso de la relación Pd/Au=5 es la que proporcionó los mejores resultados catalíticos, observándose un aumento en la producción de propano al incrementar la proporción de oro en el catalizador bifuncional. Aunque las aleaciones de Pd/Au dieron lugar a mejores resultados que los elementos metálicos por separado, se observa un ligero aumento de producción de propano a medida que crece la proporción de oro en el catalizador bifuncional, debido a la elevada actividad catalítica de este metal para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del propileno en presencia de metanol [173].

**Tabla 3.9.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* y en presencia de CO<sub>2</sub> como disolvente, en presencia de catalizadores con distinto contenido metálico.

Entrada	Catalizador @TS-1	Co- Solvente	C <sub>3</sub> =/H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	X <sub>C3</sub> = <sup>b</sup> (%)	S <sub>PO</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>MP</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>PG</sub> <sup>c</sup> (%)	S <sub>C3</sub> <sup>c</sup> (%)	R <sub>PO</sub> <sup>d</sup> (%)
1	Pd02Au02	MeOH+Al <sup>e</sup>	1/1.1/1.1	12.1	77.9	3.3	1.7	15.2	9.4
2	Pd05Au05	MeOH+Al	1/1.0/1.1	12.3	77.6	7.3	2.1	13.0	9.5
3	Pd10Au10	MeOH+Al	1/1.0/1.0	15.8	75.5	2.8	1.1	16.3	11.9
4	Pd20Au20	MeOH+Al	1/1.0/1.0	10.2	71.3	1.3	0.1	25.3	7.3
5	Pd10Au01	MeOH+Al	1/0.9/1.1	12.9	69.7	5.1	3.4	16.6	9.0
6	Pd10Au02	MeOH+Al	1/1.0/1.1	15.6	82.9	2.8	1.5	12.2	12.9
7	Pd10Au05	MeOH+Al	1/0.9/1.1	18.2	57.1	2.4	1.3	38.1	10.4

Todas las reacciones se llevaron a cabo durante 5h, con presión entre 75-80 bar y 60°C. En cada reacción se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente, (d) % Rendimiento a PO, (e) Inhibidor de la acidez, en este caso, acetato amónico.

En el estado del arte, Hutchings y col. han mostrado que la utilización de catalizadores con contenidos de nanopartículas metálicas muy elevados, en torno al 5% en peso, con relaciones Pd/Au=1 favorecen la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, aunque el grupo de Hutchings deposita las nanopartículas sobre diferentes soportes, éstos sólo tienen la función de actuar como soporte de las nanopartículas, siendo completamente inerte desde un punto de vista catalítico. Por el contrario, en nuestro caso el soporte tiene también la función de catalizar la reacción de epoxidación, por lo que el bloqueo de los poros y canales internos de éste resulta contraproducente para la reacción. Además, en este caso, se producen dos reacciones

competitivas entre sí, como son la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la hidrogenación de propileno, ambas catalizadas por la presencia de las nanopartículas de paladio/oro que consumen  $\text{H}_2$ . Es por ello que la relación Pd/Au óptima será aquella que maximice la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la vez que minimiza tanto su descomposición como la producción de propano.

Los catalizadores basados en TS-1 empleados para llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  *ex-situ* suelen exhibir una elevada estabilidad térmica, mecánica y química, características que permiten su utilización durante largos periodos de reacción, incluso superiores a las 200 horas [236, 237], siendo posible alcanzar más de 1000 horas de operación mediante la optimización de las condiciones de reacción [238]. Esta elevada estabilidad se debe a que el titanio forma parte de la estructura cristalina del material, por lo que no se produce lixiviado ni sinterizado de las especies activas, siendo la formación de coque la principal causa de desactivación del catalizador.

Sin embargo, durante la presente tesis, se ha obtenido PO mediante el empleo de catalizadores bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1, capaces de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in-situ* a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Es por ello que la actividad catalítica así como la estabilidad del catalizador bifuncional en periodos largos de reacción dependerá, no sólo de la estabilidad de la TS-1, sino también de las nanopartículas metálicas. Considerando este aspecto, se procedió a estudiar el tiempo de reacción para favorecer la obtención de PO, manteniendo una elevada selectividad del proceso (Tabla 3.10).

**Tabla 3.10.** Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* y en presencia de  $\text{CO}_2$  como disolvente, en presencia del catalizador Pd10Au02@TS-1, a diferentes tiempos de reacción y usando acetato amónico como inhibidor de acidez.

Entrada	Tiempo (h)	$\text{C}_3 = \text{H}_2/\text{O}_2^a$	$\text{X}_{\text{C}_3}^b$ (%)	$\text{S}_{\text{PO}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{MP}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{PG}}^c$ (%)	$\text{S}_{\text{C}_3}^c$ (%)	$\text{R}_{\text{PO}}^d$ (%)
1	1	1/0.8/1.0	2.9	72.5	0.8	-	20.9	2.1
2	3	1/0.9/1.0	10.9	83.7	1.8	1.2	13.3	9.1
3	5	1/1.0/1.1	15.6	82.9	2.8	1.5	12.2	12.9
4	7	1/1.0/1.0	21.2	83.1	6.3	3.3	7.3	17.6
5	12	1/1.0/1.0	26.1	45.4	24.2	7.5	22.9	11.8

Todas las reacciones se llevaron a cabo con una presión entre 75-80 bar y 60°C, a diferentes tiempos de reacción. En cada reacción se adicionan 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. (a) Relación propileno/hidrógeno/oxígeno, (b) % Conversión de propileno, (c) % Selectividad de PO, metoxipropanoles, propilenglicol y propano, respectivamente, (d) % Rendimiento a PO.

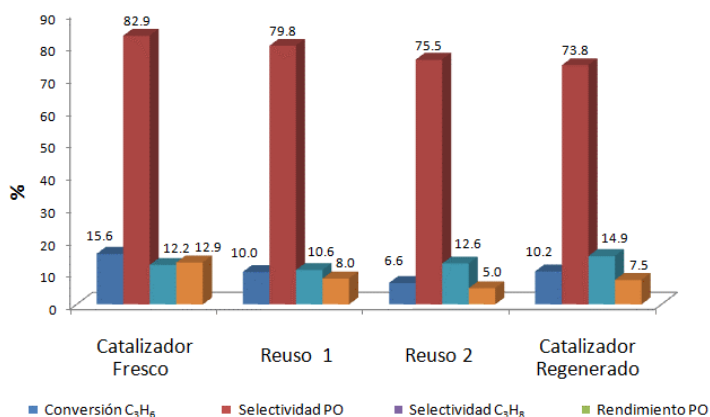
En este caso, la conversión de propileno aumenta de forma proporcional al tiempo de reacción. El resultado obtenido tras 1 hora de reacción destaca, no sólo por el bajo rendimiento a PO, sino también por una inusual elevada selectividad para la producción de propano. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta que en el inicio de la reacción

no hay moléculas disponibles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por lo que las nanopartículas metálicas catalizan la formación de propano a partir de propileno e  $\text{H}_2$ , no siendo formado el PO hasta que se producen las primeras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Además, se observa que la selectividad se mantiene constante durante las primeras horas de reacción, aumentando la conversión a medida que pasa el tiempo, obteniéndose el mejor resultado a las 7h de reacción. Es importante destacar que a medida que aumenta el tiempo de reacción se observa una clara tendencia a obtener mayores cantidades de metoxipropanoles y propilenglicol, a la vez que disminuye la selectividad a propano. El aumento de las especies resultado de la apertura de epóxido se puede explicar teniendo en cuenta que el PO se descompone en presencia de metanol y agua debido a la acidez de la zeolita TS-1, por lo que no es de extrañar que a medida que transcurre la reacción se obtengan mayores cantidades de estos productos.

Por otra parte, también destaca el resultado obtenido a las 12h de reacción, en el que se observa un descenso acusado en la selectividad del PO, a la vez que aumentan tanto la selectividad de los productos de apertura de epóxido como la selectividad de propano. En este caso, el aumento de la producción de propano se corresponde con el aumento de la conversión de propileno, por lo que parece que, en largos periodos de reacción, la mayoría de propileno reacciona para generar propano. Estas observaciones apuntan, por lo tanto, a que durante esta última etapa de la reacción no se ha formado  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por lo que la TS-1 sólo cataliza reacciones de apertura de epóxido y las nanopartículas únicamente generan propano. Esta consideración coincide con los resultados obtenidos por Hutchings y col. [127, 239] en reacciones de síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando nanopartículas de PdAu depositadas sobre materiales zeolíticos, en los que se observa que conforme aumenta el tiempo de reacción, este tipo de catalizadores dan lugar a una menor selectividad para la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , así como a un incremento en la descomposición de ésta, por lo que los mejores resultados catalíticos se obtienen siempre a tiempos cortos de reacción, normalmente inferiores a 1h. Esta rápida desactivación del catalizador en la reacción de síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podría ser debida a un cambio en el estado de oxidación del centro activo del material. Así, Choudhary y col. [100] propusieron que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada durante el proceso da lugar a la oxidación del paladio, dejando de ser activo en esta reacción.

Teniendo esto en cuenta, si el motivo de la pérdida de actividad catalítica del material durante la reacción fuera la oxidación del centro activo, ésta debería poder recuperarse mediante la reducción del catalizador. Por ello, se estudió la estabilidad de los catalizadores bifuncionales PdAu@TS-1 mediante su uso en varios ciclos catalíticos consecutivos (Figura 3.43).

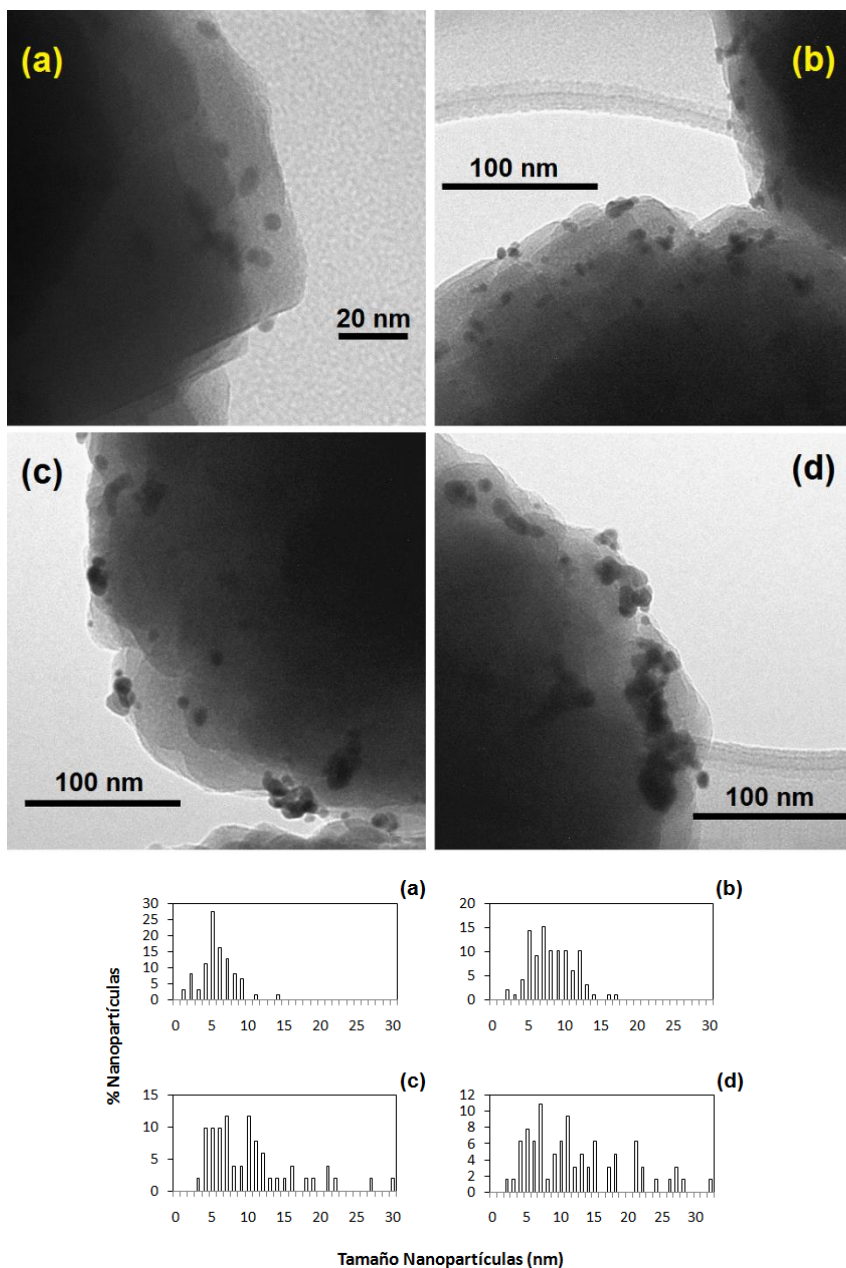


**Figura 3.43.** Actividad catalítica y reutilización del material Pd10Au02 preparado mediante la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1 sintetizada mediante la metodología micelar.

Tras llevar a cabo dos reusos, el catalizador se regeneró a 200°C mediante el procedimiento detallado en la Figura 3.13, siendo probado a continuación. Los resultados obtenidos muestran como el catalizador recupera parcialmente su actividad catalítica inicial, aunque no totalmente, al igual que ocurría en los catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1.

Como ya comentamos en la introducción del capítulo, la pérdida de actividad catalítica durante los reusos podría estar relacionada principalmente con tres motivos: i) la agregación de nanopartículas durante su uso, ii) el bloqueo parcial de los poros internos del catalizador debido a la formación de coque y iii) una pérdida parcial de paladio y oro del catalizador (lixiviado). Todos estos motivos, de forma individual o conjunta, provocarían el descenso de actividad catalítica observado experimentalmente.

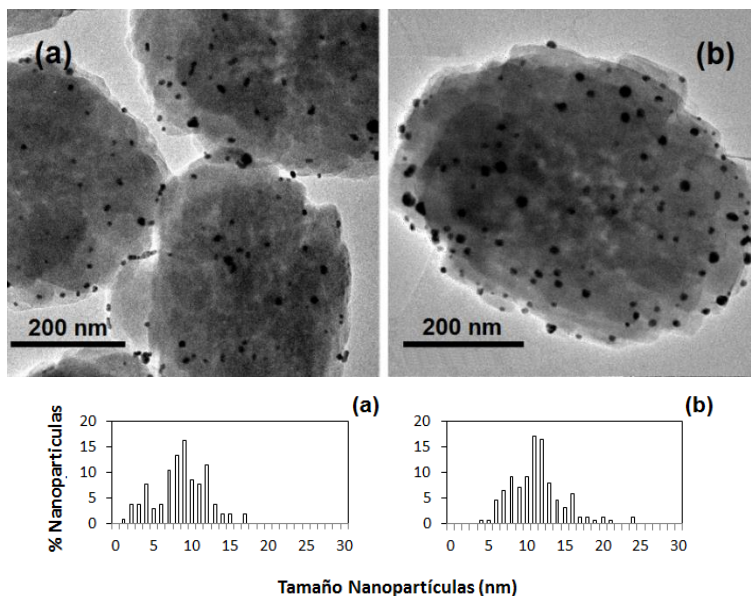
Teniendo esto en cuenta, el catalizador reusado fue caracterizado mediante microscopía TEM, observándose un aumento gradual en el tamaño de partícula durante los consecutivos reusos (Figura 3.44). Este aumento del tamaño de partícula, de 6.1 nm en el catalizador fresco a 12.3 nm tras el tercer reuso, podría explicar el descenso de la actividad catalítica del material, como consecuencia de una menor dispersión de la fase activa.



**Figura 3.44.** Imágenes de TEM e histogramas del tamaño de partícula del catalizador Pd<sub>10</sub>Au<sub>10</sub>, antes y después de su reutilización: (a) Catalizador Fresco, (b) Catalizador tras un reuso, (c) Catalizador tras dos reusos y (d) Catalizador tras tres reusos.

De forma adicional, el catalizador fue también caracterizado mediante análisis elemental e ICP antes y después de su uso, observándose la presencia de hasta un 5% p/p de carbono en el material reusado además de la pérdida de aproximadamente un 20% de las especies metálicas tras el primer uso, lo que también contribuiría a la pérdida de actividad catalítica del material.

Es también importante destacar que la regeneración del catalizador, llevada a cabo a 200°C, permitió recuperar parcialmente la actividad inicial (Figura 3.43). Como ya comentamos en el test de estabilidad del catalizador MK1 (Figura 3.39), la zeolita TS-1 requiere tratamientos alrededor de 550°C para restaurar totalmente su actividad catalítica tras su utilización [19]. Sin embargo, este tipo de tratamientos provocaría cambios en la estructura de las nanopartículas de PdAu, además de provocar la total eliminación del PVA, promoviendo el sinterizado de las nanopartículas [142, 202, 240], lo que afectaría negativamente tanto a la formación de  $H_2O_2$  como a la producción de PO. En concreto, la Figura 3.45 muestra que la calcinación a 550°C de un catalizador de PdAu provoca la desaparición de prácticamente la totalidad de las nanopartículas menores de 5 nm, observándose un aumento de tamaño de 9.0 a 11.8 nm, reduciendo la superficie de fase activa disponible para llevar a cabo la reacción de formación de  $H_2O_2$ . Por ello, en estos tests de estabilidad evitamos el empleo de este tipo de tratamientos térmicos a altas temperaturas, evitando someter a los catalizadores a temperaturas superiores a los 200°C.



**Figura 3.45.** Imágenes de TEM e histogramas del tamaño de partícula del catalizador Pd10Au10, antes y después de su calcinación: (a) Catalizador Fresco, (b) Catalizador tras calcinación a 550°C.



### 3.5 – Conclusiones

- Durante este capítulo hemos empleado diferentes metodologías para la obtención de catalizadores de titanio silicalita – 1 (TS-1). La evaluación de su actividad catalítica nos ha permitido seleccionar el catalizador TS-1 óptimo que maximiza la producción de PO en presencia de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida.
- Este catalizador TS-1 ha sido empleado para la deposición de nanopartículas metálicas, tales como paladio, platino, oro y sus combinaciones, obteniendo catalizadores bifuncionales activos.
- Los catalizadores bifuncionales demostraron ser activos en una reacción *one-pot*, en la que las nanopartículas metálicas catalizan la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , y la TS-1 utiliza este producto intermedio para llevar a cabo la epoxidación de propileno. Este catalizador es además reutilizable, y permite evitar procesos intermedios de purificación.
- El disolvente empleado para llevar a cabo la reacción es el  $\text{CO}_2$  a elevadas presiones. Este medio de reacción permite reducir el rango de inflamabilidad de las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , lo que aumenta la seguridad del proceso. Además, la elevada solubilidad de los reactivos gaseosos en este disolvente minimiza en gran medida posibles problemas de difusión, permitiendo mejorar los resultados catalíticos.
- Los factores que favorecen la formación de PO han sido estudiados en detalle. Entre estos factores se incluyen la adición de promotores metálicos, así como las concentraciones idóneas de nanopartículas metálicas que permiten mejorar la selectividad y el rendimiento de la reacción. El empleo de distintos disolventes, así como temperaturas y distintos tiempos de reacción han sido también investigados con el fin de optimizar los resultados catalíticos.
- La adición de haluros y de reguladores de pH ha sido también considerada con el objetivo de estabilizar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el PO, con el fin de reducir las reacciones no deseadas y aumentar la selectividad del proceso.
- En cuanto a los catalizadores de Pd/Pt, los mejores resultados se obtienen con el catalizador con un contenido 0.2% p/p y 0.02% p/p en paladio y platino, respectivamente. En este caso, el platino actúa como promotor catalítico, confirmándose que a mayores concentraciones de este metal se obtienen menores rendimientos de PO. El mejor resultado catalítico se obtiene en presencia de  $\text{CO}_2$  como disolvente en presencia de pequeñas cantidades de metanol y agua como co-solventes junto con acetato amónico como estabilizador de acidez del sistema. Estas condiciones de reacción nos permiten obtener un 14.5% de conversión de propileno con un 70.7% de selectividad a PO, lo que resulta en un rendimiento del 10.3%.

- En el caso de los catalizadores de Pd/Au, los mejores resultados se obtienen con el catalizador con un contenido 1.0% p/p y 0.2% p/p en paladio y oro, respectivamente. Los resultados muestran el efecto sinérgico existente entre paladio y oro, siendo la función más probable de este último la modificación de las características físico-químicas del paladio, modulando su actividad y aumentando la selectividad de éste para la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El mejor resultado catalítico en este caso se obtiene en presencia de  $\text{CO}_2$  como disolvente en presencia de pequeñas cantidades de metanol como co-solvente junto con acetato amónico como estabilizador de acidez del sistema. Estas condiciones de reacción nos permiten obtener un 15.8% de conversión de propileno con un 75.5% de selectividad a PO, lo que resulta en un rendimiento del 12.9%.
- La temperatura óptima del proceso es de 60°C. Esta temperatura permite alcanzar mayores conversiones a la vez que permite mantener una elevada selectividad a PO.
- Por otra parte, la adición de haluros al medio de reacción ha mostrado ser beneficiosa para aumentar la selectividad a PO, alcanzando un 83.4% de selectividad en presencia del catalizador Pd10Au10@TS-1 en las mejores condiciones de reacción. Sin embargo, este aumento de selectividad está acompañado de un descenso de la conversión de propileno, resultando en un rendimiento del 10.8%. La adición de haluros al sistema fue descartada teniendo también en cuenta problemas de reutilización del catalizador heterogéneo.

### 3.6 - Referencias

- [1] B. Chowdhury, K.K. Bando, J.J. Bravo-Suarez, S. Tsubota, M. Haruta, J. Mol. Catal. A: Chem. 359 (2012) 21-27.
- [2] D.L. Trent, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [3] F. Cavani, A.M. Gaffney, Sustainable Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 319-365.
- [4] V. Duma, D. Honicke, J. Catal. 191 (2000) 93-104.
- [5] M.O. Oezbek, R.A. van Santen, Catal. Lett. 143 (2013) 131-141.
- [6] G. Lu, X. Zuo, Catal. Lett. 58 (1999) 67-70.
- [7] J. Lu, M. Luo, H. Lei, C. Li, Appl. Catal., A 237 (2002) 11-19.
- [8] F.W. Zemichael, A. Palermo, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, Catal. Lett. 80 (2002) 93-98.
- [9] A. Palermo, A. Husain, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, J. Catal. 207 (2002) 331-340.
- [10] J. Lu, J.J. Bravo-Suarez, A. Takahashi, M. Haruta, S.T. Oyama, J. Catal. 232 (2005) 85-95.
- [11] B. Taylor, J. Lauterbach, W.N. Delgass, Appl. Catal., A 291 (2005) 188-198.
- [12] R.J. Chimentao, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Mol. Catal. A: Chem. 258 (2006) 346-354.
- [13] F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell, M. Pascaly, Chim. Oggi 32 (2014) 31-35.
- [14] W.H. Koppenol, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 9686-9690.
- [15] M.S. Yusubov, C. Celik, M.R. Geraskina, A. Yoshimura, V.V. Zhdankin, V.N. Nemykin, Tetrahedron Lett. 55 (2014) 5687-5690.
- [16] J.T. Groves, R. Quinn, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5790-5792.
- [17] P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 8462-8470.
- [18] Y. Li, X. Zhou, S. Chen, R. Luo, J. Jiang, Z. Liang, H. Ji, RSC Adv. 5 (2015) 30014-30020.
- [19] M.G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, J. Catal. 129 (1991) 159-167.
- [20] G.J. de Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 102 (2002) 4093-4138.
- [21] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, Can. Mineral. 35 (1997) 1571-1606.
- [22] International Zeolite Association (I.Z.A.), Database of Zeolite Structures, 2017, <http://www.iza-structure.org/databases/>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [23] L.T.Y. Au, J.L.H. Chau, C.T. Ariso, K.L. Yeung, J. Membr. Sci. 183 (2001) 269-291.
- [24] G.W. Swift, D.B. Manley, J. Chem. Eng. Data 16 (1971) 301-307.
- [25] H. Jarvelin, J.R. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2201-2207.
- [26] K.R. Franklin, R.P. Townsend, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 84 (1988) 2755-2770.
- [27] L.V.C. Rees, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1989, pp. 661-672.
- [28] P.B. Weisz, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 2091-2103.
- [29] B. Yilmaz, U. Mueller, Top. Catal. 52 (2009) 888-895.
- [30] C. Martinez, A. Corma, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 1558-1580.
- [31] M.C. Galiano, U.A. Sedran, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 4207-4211.
- [32] K.B. Fogash, Z. Hong, J.A. Dumesic, J. Catal. 173 (1998) 519-529.

- [33] E. Farnetti, R.D. Monti, J. Kaspar, in: I. Bertini (Ed.), *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Eolss Publishers, 2004.
- [34] S. Keav, J. Barbier, D. Duprez, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 342-353.
- [35] A. Garron, K. Lazar, F. Epron, *Appl. Catal.*, B 59 (2005) 57-69.
- [36] Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 225-227.
- [37] W.H. Qi, M.P. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 88 (2004) 280-284.
- [38] B. Delmon, *Catalyst Deactivation*, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), *International Symposium Proceedings*, Amsterdam, 1980.
- [39] G.P. M. Taramasso, B. Notari, *Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides*, US4410501 (1983)
- [40] Zeolites, 2016, <http://www.bza.org/>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [41] A. Corma, U. Díaz, M.E. Domine, V. Fornes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 1499-1501.
- [42] B. Taylor, J. Lauterbach, W.N. Delgass, *Catal. Today* 123 (2007) 50-58.
- [43] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9297-9303.
- [44] S.C. Laha, R. Kumar, *J. Catal.* 204 (2001) 64-70.
- [45] Y. Chen, Y. Wu, Y. Zhang, L. Long, L. Tao, M. Yang, N. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352 (2012) 102-109.
- [46] A.J.H.P. Van der Pol, A.J. Verduyn, J.H.C. Van Hooff, *Appl. Catal.*, A 92 (1992) 113-130.
- [47] H.C. Xin, J. Zhao, S.T. Xu, J.P. Li, W.P. Zhang, X.W. Guo, E.J.M. Hensen, Q.H. Yang, C. Li, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6553-6559.
- [48] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* 140 (1993) 71-83.
- [49] M. Neurock, L.E. Manzer, *Chem. Commun.* (1996) 1133-1134.
- [50] N.A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1302-1304.
- [51] N.A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 2345-2347.
- [52] M. Pralus, J.C. Lecoq, J.P. Schirrmann, in: M. Tsutsui (Ed.), *Fundamental research in homogeneous catalysts*, Plenum, 1979.
- [53] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, 1981, pp. 33-70.
- [54] T.S. Sheriff, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 75 (2000) 1083-1083.
- [55] J.P. Schirman, S.Y. Delavarenne, *Verfahren zur epoxydation von olefinen durch wasserstoffperoxid*, DE2752626 (1978)
- [56] A.M. Mattucci, E. Perrotti, A. Santambrogio, *J. Chem. Soc. D* (1970) 1198-1199.
- [57] L.Y. Chen, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 132 (1998) 281-292.
- [58] D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, P. de Frutos, S. Blazquez, *Catal. Today* 143 (2009) 151-157.
- [59] G.F. Thiele, E. Roland, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 351-356.
- [60] X.S. Wang, X.W. Guo, G. Li, *Catal. Today* 74 (2002) 65-75.
- [61] A. Tuel, Y.B. Taarit, *Zeolites* 14 (1994) 594-599.
- [62] S. Gontier, A. Tuel, *Zeolites* 16 (1996) 184-195.
- [63] L. Le Noc, D.T. On, S. Solomykina, B. Echchahed, F. Beland, C. Cartier dit Moulin, L. Bonneviot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 611-620.
- [64] D.R. Huybrechts, P.L. Buskens, P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 129-147.
- [65] Y. Pocker, B.P. Ronald, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5311-5316.

- [66] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, R. Shaibani, *Tetrahedron* 60 (2004) 6105-6111.
- [67] W. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 83-88.
- [68] L. Saikia, J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 252 (2007) 148-160.
- [69] S. Park, K.M. Cho, M.H. Youn, J.G. Seo, S.H. Baeck, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, I.K. Song, *Catal. Lett.* 122 (2008) 349-353.
- [70] W. Cheng, X. Wang, G. Li, X. Guo, S. Zhang, *J. Catal.* 255 (2008) 343-346.
- [71] S. Park, K.M. Cho, M.H. Youn, J.G. Seo, J.C. Jung, S.H. Baeck, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, I.K. Song, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2485-2488.
- [72] H. Li, Q. Lei, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.* 147 (2011) 110-116.
- [73] G. Wu, Y. Wang, L. Wang, W. Feng, H. Shi, Y. Lin, T. Zhang, X. Jin, S. Wang, X. Wu, P. Yao, *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 306-314.
- [74] Hydrogen peroxide 20-60%, 2005,  
<http://mfcc.engr.arizona.edu/safety/MSDS%20FOLDER/Hydrogen%20Peroxide%2020-60%25.pdf>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [75] E. Klemm, J. Albrecht, D.O.A. Lange, G. Markowz, S. Gross, R. Schütte, J. Ehrlich, S. Schirrmeister, M.O. Von, Method for obtaining a gaseous phase from a liquid medium and device for carrying out the same, WO2004036137A2 (2004)
- [76] T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3447-3459.
- [77] E. Klemm, E. Dietzsch, T. Schwarz, T. Kruppa, A. Lange de Oliveira, F. Becker, G. Markowz, S. Schirrmeister, R. Schuette, K.J. Caspary, F. Schueth, D. Hoenicke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2086-2090.
- [78] A. Baiker, *Chem. Rev.* 99 (1999) 453-473.
- [79] I. Nakamura, L. Fan, S. Ishida, K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1458-1463.
- [80] J.E. Guillet, G. Friedman, Production of hydrogen peroxide, US5785943A (1994)
- [81] C. Samanta, *Appl. Catal., A* 350 (2008) 133-149.
- [82] A. Pashkova, K. Svajda, R. Dittmeyer, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 165-171.
- [83] E.J. Beckman, *Green Chem.* 5 (2003) 332-336.
- [84] M.L. Hair, J.R. Harbour, *Adv. Chem. Ser.* 184 (1980) 173-183.
- [85] R. Cai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 237-245.
- [86] S.E. Jacobson, Preparation of hydrogen peroxide, US4711772A (1987)
- [87] P.C. Foller, R.T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 613-627.
- [88] H.F. Coward, G.W. Jones, *Bull. U. S., Bur. Mines* 503 (1952) 155 pp.
- [89] J.O. Pande, J. Tonheim, *Process Saf. Prog.* 20 (2001) 37-39.
- [90] V. Schroeder, B. Emonts, H. Janssen, H.P. Schulze, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 847-851.
- [91] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 6962-6984.
- [92] V.R. Choudhary, S.D. Sansare, A.G. Gaikwad, *Catal. Lett.* 84 (2002) 81-87.
- [93] J.H. Lunsford, *J. Catal.* 216 (2003) 455-460.
- [94] R. Burch, P.R. Ellis, *Appl. Catal., B* 42 (2003) 203-211.
- [95] D.P. Dissanayake, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 206 (2002) 173-176.

- [96] D.P. Dissanayake, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 214 (2003) 113-120.
- [97] G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Chem. Commun.* (2004) 1184-1185.
- [98] G. Centi, S. Perathoner, S. Abate, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 253-287.
- [99] C. Samanta, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2222-2228.
- [100] V.R. Choudhary, P. Jana, *Appl. Catal., A* 352 (2009) 35-42.
- [101] L.W. Gosser, J.A.T. Schwartz, *Hydrogen peroxide production method using platinum/palladium catalysts* US4832938A (1989)
- [102] J. Xu, L. Ouyang, G.J. Da, Q.Q. Song, X.J. Yang, Y.F. Han, *J. Catal.* 285 (2012) 74-82.
- [103] S. Sterchele, P. Biasi, P. Centomo, P. Canton, S. Campestrini, T. Salmi, M. Zecca, *Appl. Catal., A* 468 (2013) 160-174.
- [104] J.K. Edwards, J. Pritchard, L. Lu, M. Piccinini, G. Shaw, A.F. Carley, D.J. Morgan, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 2381-2384.
- [105] H.C. Ham, G.S. Hwang, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12943-12945.
- [106] J.K. Edwards, A. Thomas, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 122 (2007) 397-402.
- [107] S. Abate, R. Arrigo, M.E. Schuster, S. Perathoner, G. Centi, A. Villa, D. Su, R. Schloegl, *Catal. Today* 157 (2010) 280-285.
- [108] S. Kim, D.W. Lee, K.Y. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 391 (2014) 48-54.
- [109] T. Garcia, R. Murillo, S. Agouram, A. Dejoz, M.J. Lazaro, L. Torrente-Murciano, B. Solsona, *Chem. Commun.* 48 (2012) 5316-5318.
- [110] J. Li, T. Ishihara, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 25359-25367.
- [111] V.V. Krishnan, A.G. Dokoutchaev, M.E. Thompson, *J. Catal.* 196 (2000) 366-374.
- [112] V.R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* 238 (2006) 28-38.
- [113] A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, V.R. Choudhary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 143-149.
- [114] V.R. Choudhary, A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, *Catal. Lett.* 83 (2002) 235-239.
- [115] V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Appl. Catal., A* 308 (2006) 128-133.
- [116] S. Chinta, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 225 (2004) 249-255.
- [117] Q. Liu, K.K. Gath, J.C. Bauer, R.E. Schaak, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.* 132 (2009) 342-348.
- [118] S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* 239 (2006) 422-430.
- [119] M.A. Hasnat, M.M. Rahman, S.M. Borhanuddin, A. Siddiqua, N.M. Bahadur, M.R. Karim, *Catal. Commun.* 12 (2010) 286-291.
- [120] S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, *J. Catal.* 235 (2005) 241-248.
- [121] P. Paredes Olivera, E.M. Patriito, H. Sellers, *Surf. Sci.* 313 (1994) 25-40.
- [122] I. Moreno, N.F. Dummer, J.K. Edwards, M. Alhumaimess, M. Sankar, R. Sanz, P. Pizarro, D.P. Serrano, G.J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 2425-2434.
- [123] A. Germain, J.P. Pirard, V. Delattre, J. van Weynbergh, C. Vogels, *Process for the manufacture of hydrogen peroxide by direct synthesis from hydrogen and oxygen*, US5500202A (1996)
- [124] Y. Izumi, H. Miyazaki, S. Kawahara, *Process for producing hydrogen peroxide* US4279883A (1981)

- [125] J. A. I. Dalton, R.W. Skinner, Synthesis of hydrogen peroxide, US4336239A (1982)
- [126] J.S. Hwang, C.W. Lee, D.H. Ahn, H.S. Chai, S.E. Park, Res. Chem. Intermed. 28 (2002) 527-535.
- [127] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, J. Catal. 236 (2005) 69-79.
- [128] P.L. S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, Catalysis Today 169 (2011) 167-174.
- [129] P. Biasi, N. Gemo, J.R. Hernandez Carucci, K. Eranen, P. Canu, T.O. Salmi, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 8903-8912.
- [130] D. Hancu, E.J. Beckman, Green Chem. 3 (2001) 80-86.
- [131] C.M. Piqueras, J. Garcia-Serna, M.J. Cocero, J. Supercrit. Fluids 56 (2011) 33-40.
- [132] E.J. Beckman, J. Supercrit. Fluids 28 (2004) 121-191.
- [133] Q. Chen, E.J. Beckman, Green Chem. 9 (2007) 802-808.
- [134] B.E. Solsona, J.K. Edwards, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Chem. Mater. 18 (2006) 2689-2695.
- [135] G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, Catal. Today 122 (2007) 361-364.
- [136] J.K. Edwards, B. Solsona, E. Ntainjua N, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Science 323 (2009) 1037-1041.
- [137] J.K. Edwards, S.J. Freakley, A.F. Carley, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Acc. Chem. Res. 47 (2014) 845-854.
- [138] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 178 (1998) 566-575.
- [139] M. Haruta, B.S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, Res. Chem. Intermed. 24 (1998) 329-336.
- [140] M.D. M. Haruta, Applied Catalysis A: General 222 (2001) 427-437.
- [141] C. Qi, J. Huang, S. Bao, H. Su, T. Akita, M. Haruta, J. Catal. 281 (2011) 12-20.
- [142] J. Chen, S.J.A. Halin, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Faraday Discuss. 152 (2011) 321-336.
- [143] J. Chen, S.J.A. Halin, D.M. Perez Ferrandez, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, J. Catal. 285 (2012) 324-327.
- [144] T.A. Nijhuis, B.M. Weckhuysen, Catal. Today 117 (2006) 84-89.
- [145] T.A. Nijhuis, T. Visser, B.M. Weckhuysen, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19309-19319.
- [146] B. Chowdhury, J.J. Bravo-Suarez, N. Mimura, J. Lu, K.K. Bando, S. Tsubota, M. Haruta, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 22995-22999.
- [147] J. Chen, S.J.A. Halin, E.A. Pidko, M.W.G.M. Verhoeven, D.M.P. Ferrandez, E.J.M. Hensen, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, ChemCatChem 5 (2013) 467-478.
- [148] M. Boronat, F. Illas, A. Corma, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 3750-3757.
- [149] J. Gaudet, K.K. Bando, Z. Song, T. Fujitani, W. Zhang, D.S. Su, S.T. Oyama, J. Catal. 280 (2011) 40-49.
- [150] J. Chen, E.A. Pidko, V.V. Ordonsky, T. Verhoeven, E.J.M. Hensen, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 3042-3055.
- [151] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, Gold Bull. 41 (2008) 127-138.
- [152] E. Ntainjua N, J.K. Edwards, A.F. Carley, J.A. Lopez-Sanchez, J.A. Moulijn, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Green Chem. 10 (2008) 1162-1169.
- [153] N. Yap, R.P. Andres, W.N. Delgass, J. Catal. 226 (2004) 156-170.
- [154] W.S. Lee, M. Cem Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W. Nicholas Delgass, J. Catal. 287 (2012) 178-189.

- [155] J.J. Bravo-Suarez, K.K. Bando, J. Lu, M. Haruta, T. Fujitani, S.T. Oyama, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1115-1123.
- [156] J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 7862-7866, S7862/7861-S7862/7813.
- [157] S. Hikazudani, T. Mochida, K. Yano, K. Nagaoka, T. Ishihara, Y. Takita, Catal. Commun. 12 (2011) 1396-1400.
- [158] A. Zwijnenburg, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal., A 270 (2004) 49-56.
- [159] W. Panyaburapa, T. Nanok, J. Limtrakul, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3433-3441.
- [160] B. Taylor, J. Lauterbach, G.E. Blau, W.N. Delgass, J. Catal. 242 (2006) 142-152.
- [161] T.A. Nijhuis, J. Chen, S.M.A. Kriescher, J.C. Schouten, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 10479-10485.
- [162] J.R. Monnier, Appl. Catal., A 221 (2001) 73-91.
- [163] J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta, Appl. Catal., B 95 (2010) 430-438.
- [164] J. Huang, E. Lima, T. Akita, A. Guzman, C. Qi, T. Takei, M. Haruta, J. Catal. 278 (2011) 8-15.
- [165] J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta, Appl. Catal., A 435-436 (2012) 115-122.
- [166] J. Lu, X. Zhang, J.J. Bravo-Suarez, T. Fujitani, S.T. Oyama, Catal. Today 147 (2009) 186-195.
- [167] W.S. Lee, L.C. Lai, M.C. Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W.N. Delgass, J. Catal. 296 (2012) 31-42.
- [168] W.S. Lee, M. Cem Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W. Nicholas Delgass, J. Catal. 308 (2013) 98-113.
- [169] A. Staykov, T. Kamachi, T. Ishihara, K. Yoshizawa, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19501-19505.
- [170] U. Mueller, P. Lingelbach, P. Basler, W. Harder, K. Eller, V. Kohl, J. Dembowski, N. Rieber, M. Fischer, Oxidation catalyst, process for its production and oxidation method using the oxidation catalyst, DE19944425672 (1996)
- [171] R. Meiers, U. Dingerdissen, W.F. Hölderich, Journal of Catalysis 176 (1998) 376-386.
- [172] R. Meiers, W.F. Hölderich, Catalysis Letters 59 (1999) 161-163.
- [173] W. Laufer, W.F. Hölderich, Applied Catalysis A: General 213 (2001) 163-171.
- [174] G. Jenzer, T. Mallat, M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker, Appl. Catal., A 208 (2001) 125-133.
- [175] T. Danciu, E.J. Beckman, D. Hancu, R.N. Cochran, R. Grey, D.M. Hajnik, J. Jewson, Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 1140-1142.
- [176] Q. Chen, E.J. Beckman, Green Chemistry 10 (2008) 934-938.
- [177] E. Ricca, B. Brucher, J.H. Schrittwieser, Adv. Synth. Catal. 353 (2011) 2239-2262.
- [178] A.J.H.P. Van der Pol, J.H.C. Van Hooff, Appl. Catal., A 92 (1992) 93-111.
- [179] R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, A. Paraskar, S.R. Sainkar, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 99-103.
- [180] D. Hancu, E.J. Beckman, T. Danciu, Dense phase epoxidation, US6710192B2 (2004)
- [181] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, J.M. Anthonykutti, G. Brett, A.F. Carley, R.C. Tiruvalam, A.A. Herzing, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 4952-4961.



- [182] R.C. Tiruvalam, J.C. Pritchard, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Faraday Discuss.* 152 (2011) 63-86.
- [183] A. Chellamani, R. Suresh, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 501-505.
- [184] A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J.L. Jorda, M. Domine, F. Rey, *Chem. Commun.* (1999) 779-780.
- [185] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 133-144.
- [186] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 69 (1991) 251-258.
- [187] G.N. Vayssilov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39 (1997) 209-251.
- [188] N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, S. Bhatia, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3177-3189.
- [189] A.M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 317-325.
- [190] L.W. McKeehan, *Phys. Rev.* 21 (1923) 334-342.
- [191] T. Barth, G. Lunde, *Z. Physik. Chem.* 121 (1926) 78-102.
- [192] A. Kern, W. Eysel, *Mineralogisch-Petrograph. Inst.*, 1993.
- [193] W. Zhao, V. Fierro, C. Zlotea, M.T. Izquierdo, C. Chevalier-Cesar, M. Latroche, A. Celzard, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5072-5080.
- [194] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D. Morgan, A.F. Carley, R. Tiruvalam, C.J. Kiely, D. Bethell, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5142-5153.
- [195] J. Pritchard, M. Piccinini, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, D.J. Morgan, A.F. Carley, J.K. Edwards, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 308-317.
- [196] I. Gandarias, P.J. Miedziak, E. Nowicka, M. Douthwaite, D.J. Morgan, G.J. Hutchings, S.H. Taylor, *ChemSusChem* 8 (2015) 473-480.
- [197] J. Pritchard, L. Kesavan, M. Piccinini, Q. He, R. Tiruvalam, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, A.F. Carley, J.K. Edwards, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Langmuir* 26 (2010) 16568-16577.
- [198] H.E. Swanson, *Standard x-ray diffraction powder patterns*, National Bureau of Standards, United States, Washington, DC, 1953.
- [199] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, G. Petrini, *Catal. Lett.* 16 (1992) 109-115.
- [200] W.E. Moddeman, W.C. Bowling, D.C. Carter, D.R. Grove, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 317-326.
- [201] B.E. Koel, A. Sellidj, M.T. Paffett, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 46 (1992) 7846-7856.
- [202] J.A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, P. Miedziak, E. Ntainjua, J.K. Edwards, D. Morgan, A.F. Carley, R. Tiruvalam, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1921-1930.
- [203] J.D. Andrade, in: J.D. Andrade (Ed.), *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics*, Springer US, Boston, MA, 1985, pp. 105-195.
- [204] A.A. Herzing, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1492-1501.
- [205] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.* 256 (2008) 62-73.

- [206] W. Fan, B. Fan, X. Shen, J. Li, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 301-308.
- [207] J.M. Tour, J.P. Cooper, S.L. Pendalwar, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3452-3453.
- [208] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 1316-1328.
- [209] R. Raja, S. Hermans, D.S. Shephard, B.F.G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, S. Bromley, J.M. Thomas, *Chem. Commun.* (1999) 1571-1572.
- [210] A. Prieto, M. Palomino, U. Diaz, A. Corma, *Catal. Today* 227 (2014) 87-95.
- [211] W. Laufer, R. Meiers, W. Holderich, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 141 (1999) 215-221.
- [212] S.B. Shin, D.W. Lee, D. Chadwick, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 423 (2016) 478-488.
- [213] K.L. Toews, R.M. Shroll, C.M. Wai, N.G. Smart, *Anal. Chem.* 67 (1995) 4040-4043.
- [214] C.L. Young, *Hydrogen and Deuterium, Solubility Data Series*, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [215] R. Battino, *Oxygen and Ozone, Solubility Data Series*, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [216] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 19331-19337.
- [217] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1938-1945.
- [218] G. Bellussi, A. Carati, M.G. Clerici, G. Maddinelli, R. Millini, *J. Catal.* 133 (1992) 220-230.
- [219] V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 115-120.
- [220] J. Lu, X. Zhang, J.J. Bravo-Suarez, K.K. Bando, T. Fujitani, S.T. Oyama, *J. Catal.* 250 (2007) 350-359.
- [221] L. Cumararatunge, W.N. Delgass, *J. Catal.* 232 (2005) 38-42.
- [222] E.E. Stangland, B. Taylor, R.P. Andres, W.N. Delgass, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2321-2330.
- [223] A. Prieto, M. Palomino, U. Diaz, A. Corma, *Appl. Catal., A* 523 (2016) 73-84.
- [224] J. Xia, M. Joedecke, A. Perez-Salado Kamps, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1756-1759.
- [225] N. Schueler, K. Hecht, M. Kraut, R. Dittmeyer, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2304-2308.
- [226] H.J. Lee, T.P. Shi, D.H. Busch, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 7282-7289.
- [227] P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2002) 2058-2059.
- [228] G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Commun.* 8 (2007) 247-250.
- [229] G. Li, X. Wang, H. Yan, Y. Chen, Q. Su, *Appl. Catal., A* 218 (2001) 31-38.
- [230] E. Ntainjua N, M. Piccinini, J.C. Pritchard, J.K. Edwards, A.F. Carley, J.A. Moulijn, G.J. Hutchings, *ChemSusChem* 2 (2009) 575-580.
- [231] R. Arrigo, M.E. Schuster, S. Abate, S. Wrabetz, K. Amakawa, D. Teschner, M. Freni, G. Centi, S. Perathoner, M. Haevecker, R. Schloegl, *ChemSusChem* 7 (2014) 179-194.
- [232] G. Li, X. Guo, X. Wang, Z. Qi, X. Bao, X. Han, L. Lin, *Appl. Catal., A* 185 (1999) 11-18.
- [233] X. Liu, X. Wang, X. Guo, G. Li, *Catal. Today* 93-95 (2004) 505-509.
- [234] M.M. Du, G.W. Zhan, X. Yang, H.X. Wang, W.S. Lin, Y. Zhou, J. Zhu, L. Lin, J.L. Huang, D.H. Sun, L.S. Jia, Q.B. Li, *J. Catal.* 283 (2011) 192-201.

- [235] G. Zhan, M. Du, D. Sun, J. Huang, X. Yang, Y. Ma, A.R. Ibrahim, Q. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9019-9026.
- [236] Q. Wang, L. Wang, J. Chen, Y. Wu, Z. Mi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 273 (2007) 73-80.
- [237] M. Liu, X. Ye, Y. Liu, X. Wang, Y. Wen, H. Sun, B. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5416-5426.
- [238] Y. Zuo, M. Wang, W. Song, X. Wang, X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10586-10594.
- [239] G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 114 (2006) 369-371.
- [240] M. Comotti, W.C. Li, B. Spliethoff, F. Schueth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917-924.



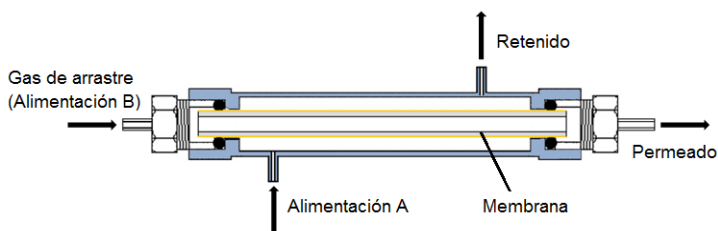


## Capítulo 4 – Membranas bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno mediante reactores de membrana

## 4.1 – Introducción

Una membrana se puede definir como una fase permeable, normalmente en forma de lámina fina, fabricada con sólidos inorgánicos, polímeros o metales. Las membranas actúan como barreras selectivas que permiten el transporte de materia por medio de una fuerza impulsora, provocada por un gradiente de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico.

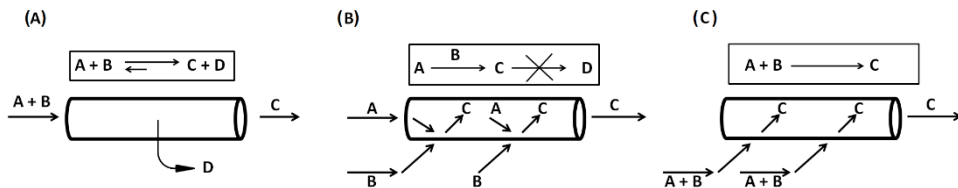
Por otra parte, según define la IUPAC [1], un reactor de membrana consiste en un dispositivo que lleva a cabo una reacción química y un proceso de separación de forma simultánea. En la Figura 4.1 podemos ver un esquema de un reactor de membrana convencional de tipo tubular, así como la nomenclatura habitual utilizada con este tipo de sistemas de reacción.



**Figura 4.1.** Esquema general de un reactor tubular de membrana.

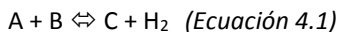
En este sentido, el uso de reactores de membrana ofrece una serie de ventajas respecto a los reactores convencionales, entre las que se encuentran el bajo consumo energético, la posibilidad de llevar a cabo separaciones en continuo, trabajar en condiciones de reacción más suaves, un escalado más fácil del reactor y la posibilidad de combinar los reactores de membrana con otras metodologías de separación. Por el contrario, también presentan algunas desventajas que han impedido en gran medida su uso más general, entre las que se encuentran el bajo tiempo de vida de las membranas, reducidas selectividades de permeación o flujos bajos, además del elevado precio de estos reactores que aumenta linealmente con su tamaño [2].

Teniendo en cuenta estas características, un reactor de membrana puede utilizarse de distintas formas, entre las que destacan su uso como extractor, distribuidor y difusor catalítico [3]. Cada una de estas aplicaciones se utiliza con un fin, teniendo consecuencias en la actividad catalítica de cada reacción y en el proceso global en el que interviene. En la Figura 4.2 se pueden observar diferentes esquemas relacionados con cada una de estas aplicaciones.



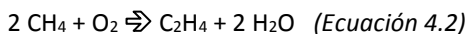
**Figura 4.2.** Funciones más comunes de un reactor de membrana: (A) extractor, (B) distribuidor, (C) difusor catalítico. Imagen adaptada a partir de la referencia [3]

Cuando un reactor de membrana se utiliza como *extractor* (Figura 4.2.A), se separa de manera selectiva uno de los productos, mediante su permeación. Este tipo de aplicación permite superar las limitaciones termodinámicas de reacciones controladas por el equilibrio. Por ejemplo, en reacciones de deshidrogenación (Ecuación 4.1), la conversión puede aumentarse mediante la eliminación selectiva de  $H_2$ , desplazándose el equilibrio hacia la formación de productos.



Por lo tanto, el reactor de membrana utilizado como *extractor* permite separar el hidrogeno formado de manera selectiva, desplazando el equilibrio y permitiendo aumentar la conversión [4]. Este tipo de reactores favorecen trabajar a menores temperaturas y presiones, alcanzando la misma conversión que se consigue con un reactor normal, lo que supone un ahorro energético y económico.

Cuando un reactor de membrana se utiliza como *distribuidor* (Figura 4.2.B), permite la adición controlada de un reactivo a través de la membrana, con el objetivo generalmente de mejorar la selectividad del producto deseado. Es el caso de la reacción de acoplamiento oxidativo de metano [5] (Ecuación 4.2).



El objetivo de esta reacción consiste en generar etano o etileno ( $C_2$ ) a partir de metano y  $O_2$ . Sin embargo, esta reacción es poco selectiva y junto a los productos  $C_2$  también se generan cantidades variables de CO y  $CO_2$  debido a la propia oxidación de las moléculas  $C_2$ . Además, la selectividad a estos productos disminuye al aumentar la conversión de metano, ya que tanto el etano como el etileno son más reactivos que el metano.

Para solucionar el problema de la selectividad, se suele trabajar a relaciones  $CH_4/O_2$  bajas para evitar la oxidación completa del metano, algo que se puede llevar a cabo mediante el uso de un reactor de membrana. En concreto, Ramachandra y col. [5]



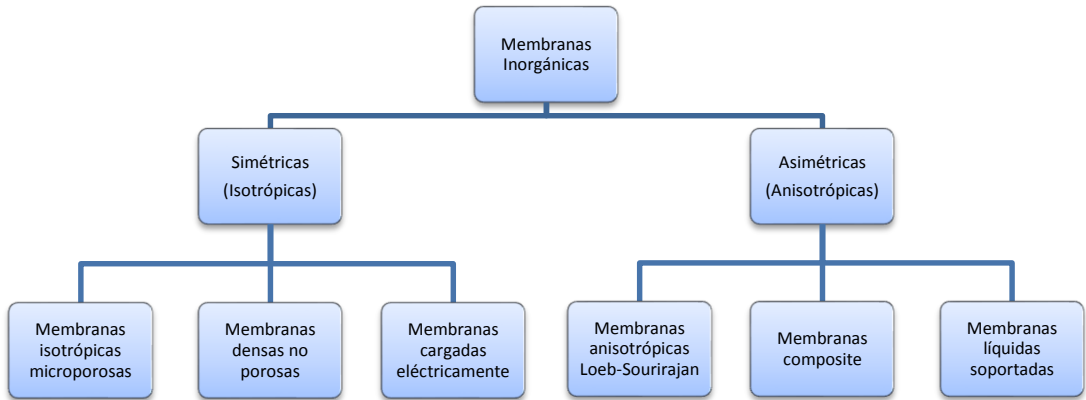
emplearon un reactor de membrana porosa obteniendo mayores selectividades a igual conversión respecto a un reactor de lecho fijo. Además, el empleo de una membrana densa mejora los anteriores resultados [6].

Por último, otra de las aplicaciones de un reactor de membrana es su uso como *difusor catalítico*, donde la función del reactor no reside en sus propiedades de permeador selectivo, sino que la membrana es catalítica y permite llevar a cabo reacciones entre reactivos alimentados por lados opuestos de la membrana. Este tipo de aplicación es especialmente ventajosa en reacciones gas/liquido, en las que el catalizador se deposita sobre la membrana porosa en forma de una película o *film* fino. Esta aplicación ha demostrado ser útil en diversas reacciones, entre las que destaca la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOC). En concreto, Pina y col. [7] utilizaron un reactor de membrana en el que se introdujo una membrana de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre la que se había depositado platino. El objetivo de esta membrana era permitir un contacto efectivo entre los compuestos VOC y los centros catalíticos, con un régimen de difusión tipo *Knudsen*, con el fin de minimizar la resistencia a la difusión que, generalmente, se observa en reactores de lecho fijo o de tipo monolítico. Los resultados finales demostraron que el sistema era capaz de llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas junto con pequeñas cantidades de platino.

### 4.1.1 – Tipos de membranas

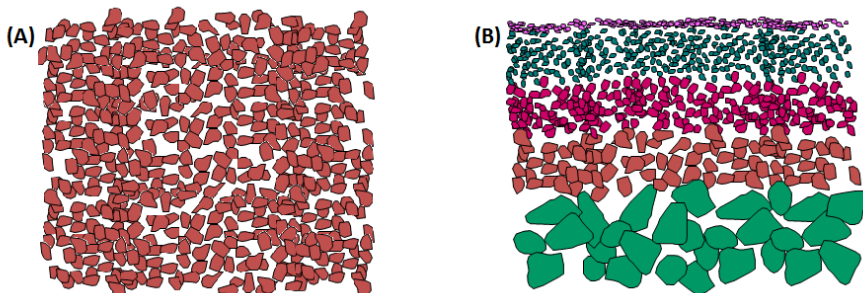
Al igual que los materiales porosos, las membranas porosas también se pueden clasificar en función de su tamaño de poro [8], siendo macroporosa, mesoporosa o microporosa cuando presentan tamaños de poro mayores de 50 nm, entre 2 y 50 nm, o menores de 2 nm, respectivamente.

Existen una gran variedad de membranas, incluyendo biológicas, inorgánicas, poliméricas, etc, aunque durante la presente tesis se han utilizado exclusivamente membranas inorgánicas. Atendiendo a su morfología, las membranas inorgánicas se clasifican en *simétricas* y *asimétricas* [9] (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** Clasificación de las membranas inorgánicas más comunes.

En concreto, las *membranas simétricas*, también conocidas como *isotrópicas*, son aquellas cuya estructura y composición es homogénea, exhibiendo la misma porosidad, tamaño de poro y composición en la dirección del espesor de la membrana. Por otra parte, las *membranas asimétricas*, también conocidas como *anisotrópicas*, son aquellas membranas formadas por distintas capas con diferente porosidad, tamaño de poro o composición en la dirección del espesor de la membrana. En estas últimas membranas, existe una fina capa superficial que está soportada sobre otra capa más espesa y con mayor porosidad (soporte). La capa superficial es la que da lugar a sus propiedades como membrana anisotrópica, siendo la barrera que limita el flujo a través de la misma, mientras que el soporte proporciona resistencia mecánica y no debe influir en la resistencia al flujo (Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Tipos de membrana por simetría: (A) Membrana simétrica, (B) membrana asimétrica.

#### 4.1.1.1 – Membranas simétricas

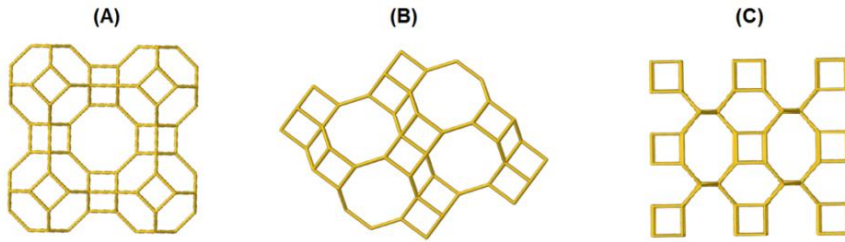
Dentro de las membranas simétricas, se pueden diferenciar tres grandes grupos: membranas isotrópicas microporosas, membranas densas no porosas y membranas cargadas eléctricamente.

##### - Membranas isotrópicas microporosas [9]

Una membrana microporosa es similar a un filtro convencional, pero sus poros exhiben un tamaño inferior a 2 nm. En este tipo de membranas, la estructura es rígida con los poros interconectados entre sí, no permitiendo el paso de moléculas más grandes que el tamaño de poro. Es por eso que la separación de compuestos mediante este tipo de membranas ocurre en función de su tamaño molecular y la distribución de tamaño de poro de la propia membrana.

Teniendo en cuenta la importancia en la homogeneidad porosa para la separación de compuestos mediante membranas microporosas, las de naturaleza zeolítica tienen una gran aplicación. Además, las zeolitas no sólo tienen una estructura y tamaño de poro uniformes, sino que también poseen una elevada resistencia mecánica y térmica [10], por lo que su aplicación para la separación de moléculas dependiendo de su tamaño resulta especialmente interesante.

En este sentido, en la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de separación de gases mediante el empleo de membranas zeolíticas. Actualmente, hay un gran interés en la separación de mezclas propileno/propano llevándose a cabo industrialmente mediante destilación fraccionada [11, 12], siendo un proceso con altas necesidades energéticas y con un coste elevado. Aunque la separación entre estas dos moléculas es muy complicada debido a su similar diámetro molecular (4.3Å en el caso del propano y 4.5Å en el caso del propileno [13]), existen algunas zeolitas, como la zeolita A (estructura LTA) [14], Si-Chabazita (estructura CHA) [15] o ITQ-12 (estructura ITW) [16] capaces de separar propano y propileno. En concreto, la zeolita pura sílice ITQ-12 permite obtener difusiones de propileno 9500 veces mayores que las del propano, incluso a 30°C [17], lo que la convierte en una candidata idónea para llevar a cabo este proceso industrialmente (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** (A) Estructura LTA, (B) estructura CHA y (C) estructura ITW [18].

- Membranas densas no porosas [9]:

Las membranas densas no porosas consisten en una lámina o *film* denso a través del cual el permeado es transportado por difusión por el efecto de una fuerza impulsora, ya sea un gradiente de presión, temperatura o potencial eléctrico.

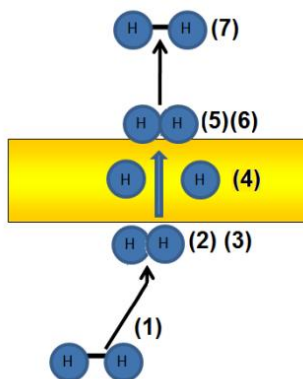
Es importante remarcar que las membranas densas son membranas *permselectivas*, es decir, un gas permea preferentemente a través de un determinado *film* metálico, como el caso del  $O_2$  a través de membranas densas de plata [19] o en el caso del  $H_2$  a través de membranas densas de paladio y sus aleaciones [20]. En este sentido, en la actualidad, hay un gran interés en el desarrollo de membranas metálicas densas para la separación y purificación de  $H_2$ , debido a que han demostrado ser más eficientes energéticamente y más selectivas que otras técnicas tradicionales, como absorción o destilación criogénica [21]. En concreto, las membranas densas más utilizadas para la separación y purificación de  $H_2$  son las membranas de paladio y sus aleaciones con plata y cobre, tanto en forma de láminas como en forma de membranas soportadas sobre cerámica porosa o metales, formando membranas de tipo *composite*, como veremos más adelante [22, 23].

En este caso, la permeación ocurre a través de la membrana mediante un mecanismo de disolución-difusión. De esta manera, la permeabilidad de hidrógeno a su paso por la fase metálica,  $Q$ , es función del coeficiente de difusión o *difusividad* de hidrógeno,  $D$ , y de la solubilidad o concentración del hidrógeno disuelto,  $S$ :

$$Q = D \cdot S \text{ (Ecuación 4.3)}$$

Además, las membranas en las que el paladio está en forma de aleación suelen mostrar bien una disminución de la difusividad o bien de la solubilidad, aumentando en mayor medida la propiedad que no ha disminuido, lo que da lugar a un incremento global de la permeabilidad. Por lo tanto, las membranas formadas por la aleación de paladio y plata han mostrado una mayor permeabilidad que las de paladio, exhibiendo también una mayor estabilidad [24].

Con el fin de estudiar la permeación de  $H_2$  a través de membranas densas de paladio, es importante conocer su mecanismo de transporte. Este proceso puede dividirse en diferentes etapas: (1) difusión del  $H_2$  a través del medio hasta la superficie metálica en el lado de la alimentación, (2) adsorción del  $H_2$  en la superficie metálica, (3) disociación del  $H_2$  e incorporación en el metal, (4) difusión de los protones en la estructura y de los electrones en sentido contrario, (5) regeneración de la molécula de  $H_2$  a partir de los protones en el lado del permeado, (6) desorción de la molécula de  $H_2$  y (7) difusión final de la molécula de  $H_2$ .



**Figura 4.6.** Mecanismo de permeación de  $H_2$  a través de una membrana densa de paladio.

En general, este tipo de membranas son altamente selectivas a la permeación de  $H_2$ , siendo útiles para su generación con alta pureza. Sin embargo, tradicionalmente se han fabricado con espesores superiores a las 100  $\mu m$  debido a la fragilidad de las membranas de paladio de menor espesor, lo que da lugar a permeaciones muy bajas y a un alto coste, teniendo en cuenta el elevado precio del paladio [25-27]. Una alternativa para reducir el espesor de paladio a la vez que se evita su fragilidad consiste en la deposición de la membrana sobre otros materiales porosos que no influyen en la permeación, obteniendo membranas de tipo *composite*.

- Membranas cargadas eléctricamente [9]:

Las membranas cargadas eléctricamente pueden ser densas o microporosas, siendo estas últimas las más comunes. En estas membranas, es posible encontrar iones cargados positiva o negativamente en los canales, por lo que también se les llama membranas de intercambio aniónico o catiónico. La separación de compuestos mediante el empleo de este tipo de membranas ocurre principalmente por el confinamiento de iones de distinta carga que los que se encuentran en la membrana, por lo que en la actualidad se han aplicado mayoritariamente a procesos de electrodiálisis [28]. Aunque también han demostrado su utilidad en la industria alimentaria y farmacéutica para la purificación de aminoácidos o medicamentos [29, 30].

**4.1.1.2 – Membranas asimétricas**

Es importante remarcar que el flujo a través de una membrana es inversamente proporcional a su espesor. Por ello, desde el punto de vista industrial, siempre es deseable tener una membrana que permita tener un flujo alto a la vez que muestre una elevada selectividad, por lo que sería necesario obtener membranas del menor espesor posible. No obstante, los procesos de síntesis de membranas convencionales implican la fabricación de membranas de más de 20  $\mu\text{m}$  para que tengan la suficiente resistencia mecánica.

En las membranas asimétricas, formadas por distintas capas con diferente porosidad, tamaño de poro o composición en la dirección del espesor de la membrana, solo la parte con tamaño de poro más pequeño tiene una función de separación, mientras que el resto de la membrana actúa como soporte, el cual aporta una alta resistencia mecánica a la vez que permite trabajar con flujos superiores. Sin embargo, es importante tener en cuenta que un soporte poroso tiene que presentar un área superficial elevada para exhibir una distribución homogénea de los centros activos del catalizador depositado. Además, dichos soportes deben de tener una estructura porosa, cristalina y bien definida [31] que favorezcan propiedades de separación óptimas.

Dentro de las membranas asimétricas, también se pueden diferenciar tres grandes grupos: membranas líquidas soportadas, membranas de Loeb-Sourirajan y membranas *composite*.

- Membranas líquidas soportadas [32, 33]

En estas membranas, una fase líquida, normalmente orgánica, está embebida en los poros de un soporte polimérico. Estas membranas se usan para extraer y separar componentes de fases acuosas por solubilidad, al igual que ocurre en una extracción líquido-líquido, solo que el volumen de fase orgánica en este tipo de membranas es mucho menor. Además, es importante tener en cuenta que la tasa de difusión de estas membranas

es mucho mayor que en las membranas sólidas. La desventaja más clara se asocia a la baja estabilidad que exhiben frente a fuerzas mecánicas respecto a las membranas sólidas.

### - Membranas de Loeb-Sourirajan [9, 34]

Este es el tipo más clásico de membrana asimétrica, en las que se encuentran diferentes capas con distinta porosidad y tamaño de poro, todas ellas hechas del mismo material. En este tipo de membranas, una lámina muy fina y selectiva está soportada sobre una estructura mucho más espesa y permeable, cuya función es la de proporcionar resistencia mecánica a la membrana. De esta manera, considerando que la membrana selectiva es muy fina, este tipo de membranas son capaces de alcanzar flujos muy superiores a los de una membrana simétrica del mismo material.

Aunque este tipo de membrana ya se conocía, Loeb y Sourirajan [35] demostraron a principios de los años 60 del siglo pasado los efectos beneficiosos de las membranas asimétricas en ósmosis inversa, alcanzando flujos con un orden de magnitud superior a los obtenidos hasta esa fecha con membranas simétricas del mismo material, lo que en aquel periodo supuso un gran avance en tecnología de membranas.

### - Membranas *composite* [9]

Este tipo de membranas parten del concepto de las membranas de Loeb-Sourirajan, pero cada capa está formada por diferentes polímeros o materiales de distinta naturaleza, teniendo cada uno una función determinada. No obstante, las propiedades de separación y permeación finales de la membrana están determinadas exclusivamente por la capa superficial.

Al igual que las membranas de Loeb-Sourirajan, éstas presentan flujos elevados, debido al bajo espesor de la capa superficial y de la estructura asimétrica de las capas inferiores. Además, este tipo de membranas puede usarse para la deposición de otras membranas, como pueden ser membranas de paladio para la separación de  $H_2$ . En este sentido, como ya hemos comentado, las membranas densas de paladio resultan de especial interés por sus propiedades para la separación de  $H_2$  de forma selectiva, pero estas membranas deben ser espesas con el fin de que sean estables mecánicamente, por lo que el flujo es bajo, siendo su coste demasiado elevado. Con las membranas de tipo *composite*, se pueden depositar membranas densas de paladio de espesor reducido [36, 37] sobre membranas inorgánicas o metálicas porosas que sirven como soporte, obteniéndose membranas robustas y de menor precio que exhiben elevados flujos de permeación.

Este tipo de membranas *composite* serán objeto de estudio en esta Tesis Doctoral debido a las ventajas que ofrecen, entre las que destaca la posibilidad de depositar diferentes membranas o *films* metálicos con distintas funciones catalíticas.

#### 4.1.2 – Mecanismos de difusión en membranas

Durante la presente tesis se han obtenido diversas membranas bifuncionales de tipo *composite*, preparadas mediante la deposición de una membrana zeolítica sobre una lámina densa de paladio que a su vez se deposita sobre un soporte poroso de alúmina con estructura anisotrópica. Este tipo de membranas bifuncionales muestran unas propiedades de permeación que dependen tanto de la difusión a través de los poros del soporte y de la membrana zeolítica como de la difusión a través de una membrana densa. A continuación, explicaremos los mecanismos de difusión más importantes en el caso de membranas porosas y densas, que nos serán de utilidad para conocer las propiedades de las membranas estudiadas a lo largo de esta tesis.

##### 4.1.2.1 – Mecanismos de difusión en membranas porosas [9]

Como ya hemos visto anteriormente [8], las membranas porosas se clasifican atendiendo a su tamaño de poro como macroporosas (diámetro de poro  $> 50$  nm), mesoporosas ( $2 \text{ nm} < \text{diámetro de poro} < 50 \text{ nm}$ ) y microporosas (diámetro de poro  $< 2$  nm). Por ello, es importante remarcar que el mecanismo de difusión de gases a través de membranas depende del diámetro de poro de las mismas.

Sin embargo, es importante también tener en cuenta que el tamaño de poro no es el único factor que tiene un efecto en la permeación de un gas. De hecho, aunque dos gases diferentes sean capaces de difundir por un poro, sus propiedades físico-químicas pueden influir en su permeación, así como las propias características de la membrana pueden determinar la interacción de ésta con los gases a separar. Es por ello que, aunque las moléculas de un gas individualmente se desplazan a una gran velocidad, lo hacen en *zig-zag* debido a su colisión con otras moléculas del mismo o de otro gas. Teniendo esto en cuenta, se puede definir el *recorrido libre medio* ( $\lambda^*$ ) como la distancia media recorrida por una molécula entre colisiones [38]. Es por ello que cuando el radio de poro ( $r$ ) es menor que el recorrido libre medio del gas ( $r/\lambda^* < 1$ ), las moléculas de gas tienen más colisiones con las paredes del poro que con otras moléculas. Este tipo de comportamiento en difusión de gases se conoce como tipo *Knudsen*, caracterizado por el hecho de que en cada colisión con las paredes del poro, las moléculas de gas se adsorben momentáneamente y, a continuación, son reflectadas hacia una dirección arbitraria. En este tipo de difusión, las colisiones molécula-molécula son poco frecuentes, por lo que cada molécula de gas se mueve independientemente del resto. Por lo tanto, cuando se tienen mezclas de gases en las que las especies se mueven a diferentes velocidades, es posible llevar a cabo una separación de gases. Así, la difusión de un gas en un capilar cilíndrico gobernada por difusión de tipo *Knudsen* viene expresada por la siguiente ecuación:



$$J = \frac{4r\epsilon}{3} \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{P_0 - P_L}{LRT} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

donde  $M$  es el peso molecular del gas,  $J$  es el flujo de gas por unidad de área,  $\epsilon$  es la porosidad de la membrana,  $r$  es el radio de poro,  $L$  es la longitud del poro,  $R$  la constante universal de los gases ideales,  $T$  la temperatura, y  $P_0$  y  $P_L$  corresponden a las presiones absolutas de las especies de gas al principio ( $x=0$ ) y al final del poro ( $x=L$ ), respectivamente.

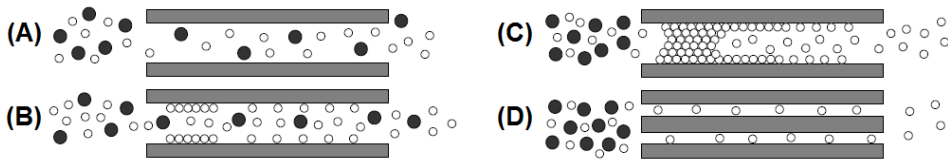
Por otra parte, cuando el radio de poro es mayor que el recorrido libre medio del gas ( $r/\lambda \gg 1$ ), se conoce como difusión tipo *Poiseuille* (Ecuación 4.5), expresada en la siguiente ecuación:

$$J = \frac{r^2\epsilon}{8\eta} \frac{(P_0 - P_L)(P_0 + P_L)}{LRT} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del gas, y el resto de parámetros ya han sido especificados en la ecuación 4.4.

Las moléculas gaseosas que permean a través de una membrana macroporosa se rigen comúnmente por el mecanismo de difusión tipo *Poiseuille*, mientras que aquellas moléculas que permean a través de una membrana mesoporosa tienen un comportamiento tipo *Knudsen*. Así, las membranas macroporosas no son selectivas al paso de diferentes gases a través de los poros, mientras que las membranas mesoporosas sí lo son. Por otra parte, cuando el diámetro de poro de una membrana está en el rango de 0.5-1 nm (membranas microporosas), se pueden llevar a cabo separaciones mediante un efecto tamiz, impidiendo el acceso a los poros a moléculas gaseosas con un diámetro superior al tamaño de poro, lo que puede dar lugar a altas selectividades.

Considerando todo lo anterior, existen cuatro mecanismos principales por los que se puede dar lugar la permeación a través de membranas porosas [39]: difusión tipo *Knudsen*, difusión superficial, condensación capilar y difusión mediante efecto de tamiz molecular (Figura 4.7).



**Figura 4.7.** Mecanismos de transporte en membranas porosas: (A) difusión tipo *Knudsen*; (B) difusión superficial; (C) condensación capilar y (D) efecto tamiz molecular [39]

Es importante destacar que, en ocasiones, varios mecanismos de difusión pueden ocurrir al mismo tiempo en la misma membrana, lo que tiene una influencia en la permeación a través de ésta. Así, es común observar el mecanismo de difusión superficial a la vez que la difusión tipo *Knudsen*, de forma que las moléculas gaseosas se adsorben en las paredes porosas de la membrana y migran a través de la superficie. La difusión superficial incrementa la permeabilidad de los componentes que se adsorben más a los poros de la membrana, a la vez que el diámetro de poro efectivo se reduce debido a la adsorción de las moléculas gaseosas. Es por ello que se reduce el transporte de aquellos componentes que no son adsorbidos en la superficie de la membrana, lo que da lugar a un incremento en la selectividad de permeación.

Además, la permeación a través de membranas porosas puede ocurrir mediante condensación capilar. Este fenómeno ocurre cuando una fase condensada rellena los poros de la membrana, por lo que solo las especies solubles en esta fase son capaces de permear a través de la membrana. Este proceso es comúnmente muy selectivo y da lugar a altos flujos de permeación, pero depende fuertemente de la composición del gas, así como del tamaño y uniformidad de los poros.

#### 4.1.2.2 – Mecanismos de difusión en membranas densas

Como ya hemos comentado, la permeación de  $H_2$  a través de membranas densas se caracteriza por seguir un modelo de disolución-difusión, en el que los permeantes se disuelven y difunden a través de la membrana gracias a un gradiente de concentración. Por lo tanto, cuando las concentraciones del permeante son diferentes a un lado y al otro de la membrana, habrán más moléculas que permeen de la parte más concentrada a la menos concentrada. Este tipo de comportamiento se puede explicar mediante la ley de Fick [40]:

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \frac{dc_{H_2}}{dL} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

donde  $J$  es la contribución a la permeación por difusión superficial del  $H_2$  (flujo de  $H_2$ ),  $D$  es la difusividad y  $\frac{dC_{H_2}}{dL}$  el gradiente de concentración de  $H_2$ .

Además, teniendo en cuenta que la disolución y difusión del hidrógeno atómico a través de una membrana densa de paladio es normalmente el paso limitante de la velocidad en la permeación de  $H_2$  [41] y que el flujo de  $H_2$  a través de membranas densas de paladio es proporcional a  $\Delta P^{0.5}$  [42], se puede definir una ecuación para describir la permeación de  $H_2$  a través de membranas densas de paladio (Ecuación 4.7):

$$J_{H_2} = \frac{Q}{L} (P_{f,H_2}^{0.5} - P_{p,H_2}^{0.5}) \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

donde  $p_{f,H_2}$  y  $p_{p,H_2}$  son las presiones parciales de  $H_2$  en el lado del retenido (mayor presión parcial de  $H_2$ ) y del permeado (menor presión parcial de  $H_2$ ), respectivamente,  $L$  es el espesor de la membrana y  $Q$  es la permeabilidad de  $H_2$ .

Como ya vimos anteriormente (Ecuación 4.3), la permeabilidad,  $Q$ , es función de la difusividad de hidrógeno,  $D$ , y de la solubilidad de hidrógeno disuelto,  $S$ , dos propiedades que son función de la temperatura, así como de la composición y estructura de la membrana (Ecuaciones 4.8 y 4.9):

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

$$S = S_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

donde  $E_D$  es la energía de activación para la difusión de  $H_2$ ,  $\Delta H$  es la entalpía de solubilidad de  $H_2$ ,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta (K).

Combinando estas ecuaciones se obtiene la Ley de Sievert (Ecuación 4.10):

$$J_{H_2} = \left( \frac{D_0 \cdot S_0}{L} \right) e^{-E_a/RT} (P_{f,H_2}^n - P_{p,H_2}^n) \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

siendo:

$$E_a = E_D + \Delta H \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

donde  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $D$  y  $S$  son la difusividad y solubilidad de  $H_2$  respectivamente,  $L$  el espesor de la membrana,  $E_a$  la energía de activación para la permeabilidad de  $H_2$ ,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura,  $p_{f,H_2}$  y  $p_{p,H_2}$  indican la presión a un lado y otro de la membrana, respectivamente, y  $n$  representa el factor de dependencia que ejerce la presión parcial del gas en el flujo de  $H_2$ . En la ecuación 4.11,  $E_D$  es la energía de activación de la difusión y  $\Delta H$  se corresponde con la entalpía de reacción de la disociación superficial de  $H_2$ .

De esta forma, el *factor de dependencia*,  $n$ , tiene un valor de 0.5 cuando el paso limitante de la velocidad es la difusión de hidrógeno a través del paladio, mientras que cuando el paso limitante se corresponde con la adsorción disociativa o la desorción asociativa del  $H_2$  sobre la superficie del paladio, el valor esperado para  $n$  es 1, lo que implica que el proceso depende linealmente de la concentración de  $H_2$  a un lado y otro de la membrana. Así, aquellas membranas de paladio en las que el flujo de  $H_2$  es directamente proporcional a  $\Delta P^{0.5}$  se dice que cumplen la llamada Ley de Sievert, siendo comúnmente consideradas membranas sin defectos. Sin embargo, los valores para  $n=0.5$  y  $n=1$  son límite, siendo posible encontrar en la literatura valores de  $n$  intermedios, lo que normalmente está relacionado con defectos o *cracks* por los que el  $H_2$  permea sin llegar a disociarse en hidrógeno atómico [43].

Sin embargo, es importante remarcar que, en el caso de membranas muy finas, donde el mecanismo de transporte limitante de la velocidad es debatible, es posible obtener valores de  $n>0.5$ , ya que la reacción de disociación de  $H_2$  en la superficie del paladio puede tener un orden de magnitud similar a la velocidad de difusión del hidrógeno atómico a través del *film* metálico, pudiendo observarse la coexistencia de diversos mecanismos limitantes de la velocidad de permeación [44, 45]. Además, existen ejemplos en bibliografía en los que membranas densas de paladio con un espesor superior a 10  $\mu m$  dan lugar a valores de  $n > 0.5$  [43, 46, 47], a pesar de que en este tipo de membranas con un espesor elevado el mecanismo limitante de la velocidad es, sin lugar a dudas, la difusión de hidrógeno atómico a través del paladio, mostrando una clara desviación de la Ley de Sievert. De esta forma, el hecho de que membranas sin defectos con un espesor elevado puedan mostrar en ocasiones valores de  $n>0.5$  confirma que el valor de dicho *factor de dependencia*,  $n$ , puede estar condicionado no sólo por el mecanismo limitante de la velocidad de permeación, sino también por otros factores entre los que se encuentran la contaminación de la superficie metálica o de los intersticios de las partículas de paladio por moléculas orgánicas, la temperatura, la presión o el tamaño de las partículas que forman la superficie metálica [48], por lo que resulta complejo definir un mecanismo de transporte que resulte válido para todas las membranas metálicas.

Es por ello que para descartar una posible contribución de difusión tipo *Knudsen* o *Poiseuille* en la permeación de  $H_2$ , se puede utilizar un modelo como el mostrado por Guazzone y col. [43] que permite calcular el flujo de  $H_2$  descontando las contribuciones de estos dos tipos de difusión, por lo que el flujo de  $H_2$  obtenido únicamente considera la permeación de tipo disolución-difusión, típica de las membranas de paladio (Ecuación 4.12)

$$J_{H_2} = F_{0.5} (\Delta P^{0.5}) + [\alpha \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} + \beta \frac{\eta_{N_2}}{\eta_{H_2}} P_{ave}] \Delta P \text{ (Ecuación 4.12)}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes de difusión tipo *Knudsen* y *Poiseuille* para el  $N_2$ , respectivamente,  $\eta_i$  es la viscosidad de cada gas,  $F_{0.5}$  es la permeación de  $H_2$  obtenida mediante el ajuste lineal de la ecuación 4.12 suponiendo que  $n=0.5$ ,  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $M_i$  es el peso molecular de cada gas y  $P_{ave}$  es la presión media.

Como ya hemos comentado en la introducción del presente capítulo, la difusión de gases a través de una membrana mesoporosa o macroporosa se rige por un mecanismo de tipo *Knudsen* (Ecuación 4.4) o *Poiseuille* (Ecuación 4.5), respectivamente. De esta forma, el empleo de la ecuación definida por Guazzone y col. [43] permite descartar estas contribuciones a la permeación de los gases a través de la membrana.

Por lo tanto, la calidad de una membrana densa así como la ausencia o presencia de defectos no puede ser evaluada únicamente por el valor de  $n$ . Es por ello que diferentes autores han sugerido el empleo de la energía de activación como herramienta para estimar el proceso limitante de la velocidad de transporte de hidrógeno. Esta energía de activación se calcula a partir de la *Ecuación de Arrhenius* [49] (Ecuación 4.13).

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ (Ecuación 4.13)}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

En concreto, está actualmente aceptado que valores bajos de la energía de activación en membranas de paladio densas ( $E_a \sim < 30$  kJ/mol) se corresponden con el mecanismo en el que la difusión de hidrógeno a través del paladio es la etapa limitante de la velocidad. Por el contrario, valores altos de la energía de activación (50-150 kJ/mol) indican que la etapa limitante de la velocidad se corresponde con la adsorción y/o desorción de  $H_2$  en la superficie del paladio [50].

De esta forma, el empleo combinado de la ecuación de Guazzone así como el cálculo de la energía de activación, permite evaluar las propiedades de permeación de la membrana, así como el mecanismo limitante de la velocidad.

#### 4.1.3 – Ejemplos de reactores de membrana

Como se ha descrito en el apartado anterior, los reactores basados en membranas tienen una creciente aplicación en diferentes procesos químicos como extractores, distribuidores y difusores catalíticos, por lo que se pueden encontrar diversos ejemplos en bibliografía en los que se usan este tipo de reactores. Teniendo en cuenta el objetivo de la

presente tesis, nos vamos a centrar en algunos ejemplos relevantes en los que se emplean reactores de membrana para la síntesis de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y de óxido de propileno (PO). También comentaremos el caso concreto del empleo de una membrana bifuncional para la obtención de fenol a partir del benceno.

#### 4.1.3.1 – Reactores de membrana para la síntesis de $\text{H}_2\text{O}_2$

La síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se lleva a cabo industrialmente mediante la oxidación de la 2-etilantrahidroquinona [51, 52], un proceso poco respetuoso con el medio ambiente y que, debido a su complejidad, resulta muy caro, siendo solo viable económicamente cuando la producción anual es superior a las 40 kilotoneladas. Es por ello que resulta especialmente interesante desarrollar un proceso mediante el cual se pueda generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  directamente a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  [53]. Sin embargo, en el proceso de síntesis directa también existen inconvenientes en cuanto a la seguridad del proceso y su selectividad, por lo que actualmente este método directo no se usa a nivel industrial. En concreto, uno de los mayores problemas del proceso resulta en el hecho de que las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2$  son explosivas en un rango muy amplio de concentración (4-75 mol% en aire, 4-94 mol% en  $\text{O}_2$  a 1 atmósfera de presión) [54-56], por lo que el uso de membranas para la separación de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  de manera segura en el proceso de reacción sería de especial interés.

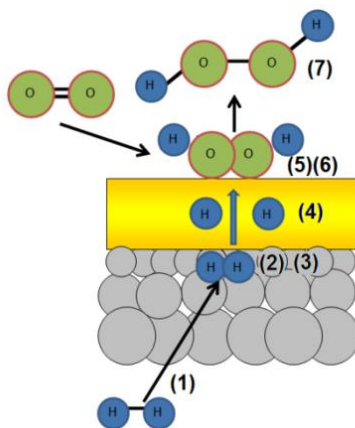
En este sentido, existen ejemplos para la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando membranas de paladio [57-62], las cuales normalmente están soportadas sobre membranas porosas. Estas últimas tienen no sólo la función de dar resistencia mecánica a la membrana tipo *composite*, sino que además permiten aumentar en gran medida la permeabilidad respecto a una membrana de paladio densa del mismo espesor. De esta manera, el catalizador está finamente disperso en los poros de la membrana, por lo que el reactivo gaseoso tiene un mejor acceso a la superficie del catalizador, sobre todo cuando existe una presión transmembrana que favorece la difusión [63]. Así, este tipo de reactores de membrana permiten llevar a cabo reacciones líquido-gas sin ser necesario trabajar a elevadas presiones, ya que existe un mayor contacto entre las fases gaseosa y líquida con el catalizador.

Teniendo en cuenta todos estos factores, este tipo de membranas para la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , tienen una serie de ventajas [63]:

- Condiciones de reacción seguras, ya que no existe contacto directo entre  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , no existiendo zonas en el reactor en las que puedan existir mezclas gaseosas dentro de los límites de inflamabilidad.
- La superficie del paladio se mantiene reducida, ya que el catalizador está en la interfase entre el gas y el líquido, evitándose la oxidación del paladio por el  $\text{O}_2$ .

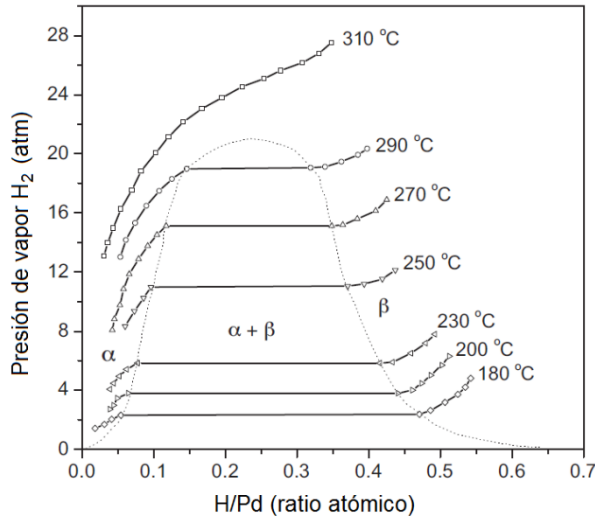
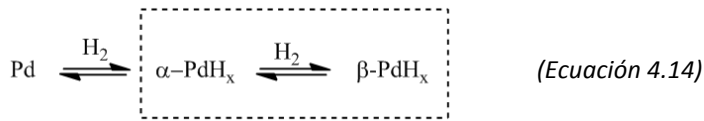
- Los problemas de difusión se minimizan, debido a la presencia de un *film* muy fino sobre el que está depositado el catalizador.
- Presiones de trabajo más bajas, ya que con este tipo de reactores existe un contacto óptimo entre  $H_2$ ,  $O_2$  y catalizador.
- Escalado relativamente simple

En este caso, el mecanismo de reacción es similar al de permeación de  $H_2$  a través de un *film* de paladio, pero al haber  $O_2$  en el lado del permeado, el paladio cataliza la reacción entre el  $H_2$  y el  $O_2$  para dar lugar a  $H_2O_2$ . El mecanismo puede dividirse en las siguientes etapas: (1) difusión del  $H_2$  a través del soporte hasta la superficie metálica en el lado de la alimentación, (2) adsorción del  $H_2$  en la superficie metálica, (3) disociación del  $H_2$  e incorporación en el metal, (4) difusión de los protones en la estructura y de los electrones en sentido contrario, (5) adsorción de una molécula de  $O_2$  en la superficie del paladio, (6) formación de  $H_2O_2$ , (7) difusión de la molécula de  $H_2O_2$ .



**Figura 4.8.** Mecanismo de formación de  $H_2O_2$  mediante el transporte de  $H_2$  a través de la membrana de paladio y reacción superficial con el  $O_2$ .

Aunque el uso de este tipo de membranas para la generación de peróxido de hidrógeno resulta muy interesante debido a las ventajas que han sido comentadas, hay que tener en cuenta que estas membranas son generalmente empleadas a altas temperaturas para llevar a cabo separaciones de  $H_2$ . El motivo es que a bajas temperaturas y presiones (por debajo de  $293^\circ C$  y 2 MPa), las membranas de paladio sufren una transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  (Ecuación 4.14 y Figura 4.9), observándose una expansión de la red de un 3.4% [64, 65], lo que provoca estrés mecánico y da lugar a una membrana más frágil. Como consecuencia, se pueden observar defectos e incluso roturas que reducen en gran medida su tiempo de vida a bajas temperaturas, lo que obliga a emplear durante el proceso temperaturas superiores a  $293^\circ C$ .



**Figura 4.9.** Diagrama de fases presión-concentración-temperatura del sistema hidrógeno-paladio [66]

No obstante, existen medios para reducir o incluso evitar la mayor fragilidad de la membrana mediante la aleación del paladio con otros metales, tales como plata, cobre, hierro, níquel, platino u oro, que logran reducir la temperatura crítica para la transición de fase del paladio [67-69], permitiendo su empleo a temperaturas más bajas. Por otra parte, la formación de aleaciones de paladio da lugar también a menores diferencias entre los tamaños de red de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , lo que permite reducir el estrés mecánico que provocan las distintas transiciones durante los ciclos de absorción-desorción de  $\text{H}_2$ , mejorando la estabilidad del *film* metálico y aumentando la reusabilidad de las membranas [70-72]. La mayor estabilidad de los *films* metálicos de aleaciones de paladio respecto al paladio puro está relacionada con las distancias de enlace. En concreto, en los distintos estudios se puede observar que la permeación de  $\text{H}_2$  a través de una membrana metálica es proporcional a la distancia de enlace entre los componentes de la misma. Así, los resultados publicados por Gade y col. [73] muestran como la permeación a través de una membrana de paladio-rutenio (distancia de enlace 0.265 nm) es menor a la del paladio puro (0.275 nm), mientras que la permeación de membranas de paladio-plata (0.289 nm) es superior. Entre todas ellas, destaca la aleación formada entre plata y paladio [74, 75], ampliamente utilizada por distintos autores y que presenta sus características óptimas con una relación de concentración 77 Pd:23 Ag. Además, este tipo de aleaciones no sólo presentan una mayor



estabilidad, sino que también exhiben una mayor permeación de  $H_2$  [67], manteniendo su capacidad para generar peróxido de hidrógeno a partir de  $H_2$  y  $O_2$  [76].

#### 4.1.3.2 – Reactores de membrana para la síntesis de óxido de propileno (PO)

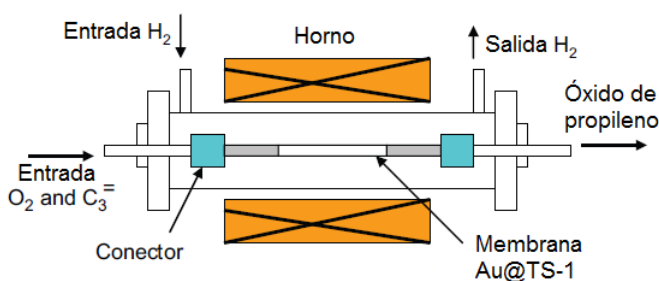
Como ya comentamos en la introducción inicial, los procesos industriales de producción de PO más utilizados actualmente tienen una serie de desventajas importantes. En concreto, el proceso de las clorhidrinas produce muchos residuos y el de los hidroperóxidos genera productos secundarios cuyo precio está muy influenciado por la situación del mercado, por lo que la viabilidad del proceso depende del precio estacional tanto del óxido de propileno como de los co-productos generados.

Además, con el descubrimiento de la zeolita titanio silicalita-1 (TS-1) y de su elevada actividad catalítica en la oxidación de diferentes sustratos usando  $H_2O_2$  como oxidante, se abrieron nuevas vías para la generación de PO. Sin embargo, es importante remarcar que el  $H_2O_2$  es un oxidante caro, con un valor de mercado similar al del PO. En este sentido, el proceso HPPO supone una mejora frente a los dos procesos anteriores, ya que en un reactor se genera el  $H_2O_2$  que después se suministra, sin necesidad de purificaciones, a un segundo reactor donde se lleva a cabo la epoxidación del propileno. De este modo, evitando llevar a cabo etapas de purificación difíciles y con un coste elevado, el proceso total resulta viable económicamente, siendo actualmente utilizado a nivel industrial por compañías tan importantes como Evonik, BASF, Solvay o DOW. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el proceso sigue generando  $H_2O_2$  a partir de la oxidación de la 2-etilantrahidroquinona y se lleva a cabo mediante el uso de dos reactores y dos catalizadores diferentes, por lo que sería más conveniente llevar a cabo el proceso en un sistema *one-pot* en el que un catalizador bifuncional lleve a cabo tanto la síntesis del  $H_2O_2$  como la epoxidación consecutiva del propileno.

A finales del pasado siglo, Hayashi y col. descubrieron un catalizador bifuncional capaz de generar  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$ , utilizando este oxidante para la epoxidación de propileno [77, 78], obteniendo excelentes selectividades. El catalizador utilizado consistía en nanopartículas de oro depositadas sobre titanio, nanopartículas que catalizan la formación de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$ , y empleando este peróxido como oxidante para llevar a cabo la reacción de epoxidación del propileno por medio del titanio. Sin embargo, aunque la selectividad del proceso es muy elevada, la conversión del propileno es muy baja, disminuyendo la selectividad al aumentar la conversión. Además, aunque durante los últimos años tanto Haruta y col. [79-81] como otros grupos [82-85] han llevado a cabo mejoras que han permitido aumentar la conversión, el proceso sigue teniendo bajos rendimientos por la necesidad de trabajar con mezclas de reacción muy diluidas (comúnmente  $10 H_2 : 10 O_2 : 10 C_3 : 70$  Inerte) debido a los límites de inflamabilidad inherentes a las mezclas  $O_2/H_2$ .

El uso de un reactor de membrana separaría físicamente  $H_2$  y  $O_2$ , permitiendo llevar a cabo la reacción en presencia de mayores concentraciones de estos gases, lo que *a priori* daría lugar a un aumento en la conversión del proceso manteniendo su selectividad. Aunque hay pocos ejemplos en bibliografía donde se usen este tipo de reactores de membrana para la producción directa de PO, hay algunos casos prometedores.

En concreto, en el trabajo publicado por Sasidharam y col. [86] se llevó a cabo la reacción de epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ*, empleando un reactor de membrana tubular en el que se utilizaba una membrana de TS-1 dopada con nanopartículas de oro. El esquema del reactor se muestra en la Figura 4.9.



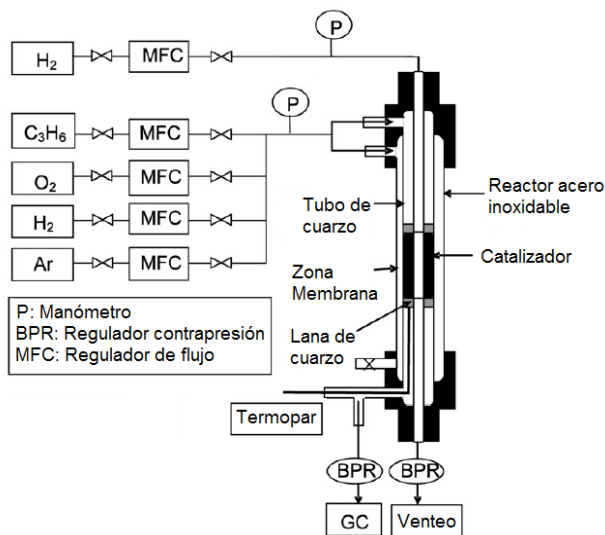
**Figura 4.10.** Reactor de membrana utilizado por Sasidharam y col. [86] para la síntesis de PO a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ*.

En este caso, la idea consistía en separar físicamente  $H_2$  y  $O_2$  por medio del empleo de una membrana zeolítica. En concreto, los autores sintetizaron una membrana de TS-1 sobre un soporte de  $\alpha-Al_2O_3$  porosa, depositando a continuación nanopartículas de Au sobre la membrana zeolítica. Sin embargo, las pruebas de permeación mostraron valores muy similares tanto para la permeación de  $H_2$  como para la de  $O_2$  ( $1.65 \times 10^{-8}$  y  $1.48 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>·s·Pa, respectivamente), por lo que la membrana zeolítica no actuaba como una verdadera membrana permselectiva, siendo la permeación de propileno, aunque inferior, también similar ( $8.3 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>·s·Pa).

Dadas las propiedades de permeación de la membrana, y a pesar de que  $H_2$  y  $O_2$  se alimentaban de forma separada al reactor, se tuvo que trabajar con mezclas muy diluidas con el fin de evitar la formación de mezclas inflamables, lo que dio lugar a una baja producción de  $H_2O_2$  y, por tanto, a un bajo rendimiento para la formación de PO, obteniéndose conversiones de propileno menores del 1%, con selectividades a PO en torno al 85%.

Para poder mejorar estos resultados catalíticos, sería interesante trabajar con una membrana que realmente fuera selectiva al  $H_2$ , permitiendo la separación física de  $H_2$  y  $O_2$

así como el empleo de concentraciones más elevadas de estos gases. Basándose en esta idea, Oyama y col. [87] diseñaron un reactor catalítico de membrana de lecho fijo. Al igual que el caso anterior, emplean  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa como soporte, pero en su interior se sitúa un lecho catalítico compuesto por  $\text{Au@TS-1}$ , que reduce el riesgo de formación de mezclas explosivas ya que impide la propagación del calor mediante el confinamiento de la mezcla [88]. El esquema del reactor se muestra en la Figura 4.11.

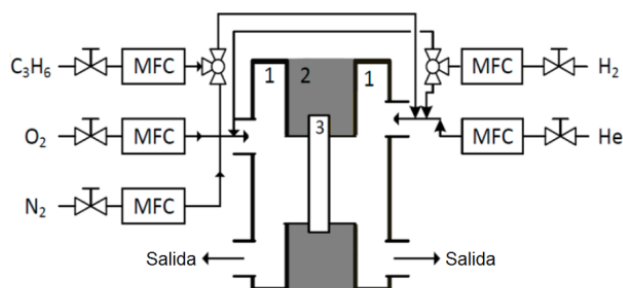


**Figura 4.11.** Reactor de membrana utilizado por Oyama y col. [87] para la síntesis de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*.

La membrana cerámica es además inerte a la posible interacción química con  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que permite trabajar a mayores concentraciones de gases. En concreto, durante estas pruebas se trabajó con una mezcla  $40 \text{ H}_2 : 40 \text{ O}_2 : 10 \text{ C}_3\text{H}_6 : 10 \text{ Ar}$ , alcanzándose conversiones en torno al 10% con selectividades a epóxido del 80% mediante la optimización de las condiciones de reacción, observándose actividades catalíticas superiores a las que se suelen obtener en un reactor de lecho fijo convencional en esta reacción [89-91].

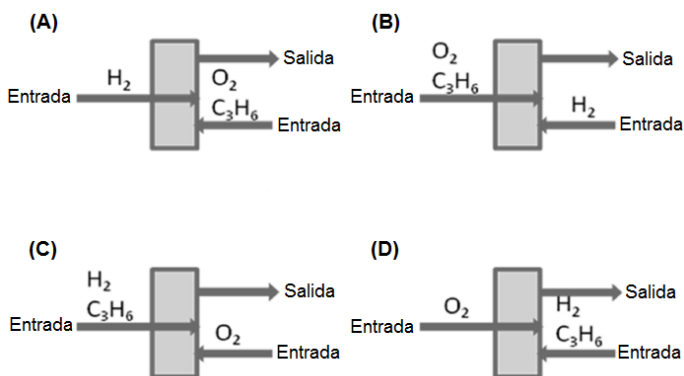
Por otra parte, es importante tener en cuenta que los resultados catalíticos podrían depender no sólo de la concentración de los reactivos, sino también de la configuración de alimentación de estos a través a una membrana catalítica. En concreto, un reciente estudio de Kertalli y col. [92] ha demostrado que es posible optimizar los resultados obtenidos empleando un reactor de membrana mediante cambios en la configuración de alimentación de los reactivos. El estudio compara la eficiencia de  $\text{H}_2$  en la reacción de epoxidación de

propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* a través del empleo de una celda Wicke-Kallenbach (Figura 4.12).



**Figura 4.12.** Reactor de membrana desarrollado por Kertalli y col. [92] basado en una celda de tipo Wicke-Kallenbach. (1) Celda Wicke-Kallenbach, (2) junta para la sujeción de la membrana, en acero inoxidable, (3) membrana catalítica.

Este tipo de celdas son de uso estándar para el estudio de la difusión de fluidos a través de un medio poroso, siendo comúnmente la fuerza impulsora del gas un gradiente de concentración [93]. En este estudio, la membrana catalítica fue preparada a partir de un catalizador previamente sintetizado de  $\text{Au/Ti-SiO}_2$ , el cual ha demostrado ser activo y selectivo para la formación de PO a partir de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y propileno [94], probándose cuatro configuraciones diferentes de alimentación de reactivos a la membrana (Figura 4.13). Los resultados fueron comparados con los obtenidos al alimentar de manera conjunta una mezcla no explosiva compuesta de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ .



**Figura 4.13.** Configuración de las pruebas en el reactor de membrana desarrollado por Kertalli y col. [92] basado en una celda de tipo Wicke-Kallenbach.

En concreto, las cuatro configuraciones estudiadas dieron lugar a conversiones de propileno semejantes, en torno al 0.6%. Sin embargo, la eficiencia de  $\text{H}_2$  sí cambia

dependiendo de la configuración empleada. En este sentido, los mejores resultados fueron obtenidos con la alimentación descrita en la configuración B, en la que el  $O_2$  y el  $C_3H_6$  son forzados a pasar a través de la membrana, mientras que el  $H_2$  se introduce en la parte opuesta. Por el contrario, los peores resultados se obtuvieron con la configuración A, en la que el  $H_2$  pasa a través de la membrana, estando  $O_2$  y  $C_3H_6$  al otro lado. Los autores explicaron este fenómeno argumentando que, en la configuración B, la especie intermedia formada (hidroperóxido) tiene más probabilidades de reaccionar con el  $C_3H_6$  generando PO, ya que hay menos  $H_2$  en esa parte de la membrana. Por el contrario, en la configuración A, el hidroperóxido se forma en la zona en la que hay más concentración de  $H_2$ , lo que da lugar a  $H_2O$ , disminuyendo la selectividad a PO. Además, los resultados indican que al aumentar el espesor de la membrana, se obtienen mayores eficiencias de  $H_2$ , debido a que la membrana ofrece mayor resistencia al flujo, formándose un gradiente de concentraciones más acusado.

Es destacable que según los resultados de este estudio, la actividad catalítica de la configuración B es superior a la obtenida con la alimentación convencional, es decir, aquella en la que  $O_2$ ,  $H_2$  y  $C_3H_6$  son introducidos a la vez en el reactor. En general, estos resultados muestran que el uso de un reactor de membrana podría mejorar los resultados obtenidos hasta ahora en reactores convencionales.

#### **4.1.3.3 – Reactores de membrana para la obtención de fenol mediante la hidroxilación de benceno**

El fenol es uno de los productos químicos más importantes en la industria química, con una producción anual de 10 millones de toneladas [95], obteniéndose tradicionalmente en tres pasos [96]:

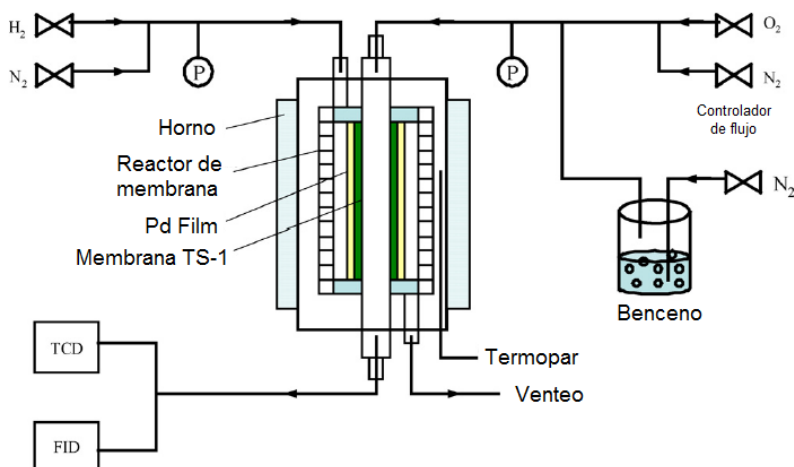
- 1) Formación de cumeno a partir de benceno y propileno, empleando un catalizador basado en ácido fosfórico.
- 2) Formación del hidróxido de cumeno a partir de cumeno y oxígeno.
- 3) Descomposición del hidróxido de cumeno con ácido sulfúrico para dar lugar a fenol y acetona.

Sin embargo, aunque este proceso tiene aplicación industrial, tiene importantes desventajas, entre las que destacan el empleo de ácidos como catalizadores homogéneos, la formación de cantidades estequiométricas de acetona junto con fenol, un bajo rendimiento del proceso global (inferior al 5% respecto al benceno de partida) y un elevado gasto energético.

Debido a las citadas desventajas existe un alto interés en desarrollar un proceso alternativo, entre los que destaca la hidroxilación de benceno mediante el empleo de un reactor de membrana. Los resultados de Niwa y col. [96] mostraron que el empleo de

membranas de paladio depositadas sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite llevar a cabo la hidroxilación de benceno en una sola etapa, mediante  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*. Además, el empleo de estas membranas permite la separación física de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , aumentando en gran medida la seguridad del proceso.

Sin embargo, aunque estos resultados son realmente prometedores, la eficiencia de  $\text{H}_2$  es baja y la producción de agua en torno a 500-1000 veces superior a la de fenol. Teniendo en cuenta las desventajas de este proceso, el grupo de Wang y col. [97] desarrolló una nueva membrana bifuncional basada en la deposición de una membrana intermedia de TS-1 entre la alúmina y la membrana de paladio, con la función de actuar como barrera de difusión, así como la de estabilizar las especies de oxígeno reactivas ( $\text{OOH}^*$ ) que se forman durante la reacción (Figura 4.14).



**Figura 4.14.** Esquema de reactor utilizado por Wang y col. para la hidroxilación de fenol [97].

Los resultados obtenidos mostraron un importante descenso en la producción de agua, lo que resultó en una mayor eficiencia de utilización de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, aunque los autores del estudio generaron mesoporosidad en la TS-1 para mejorar la accesibilidad en la zeolita, los canales de ésta, con tamaños de  $\sim 5.5 \text{ \AA}$ , son demasiado pequeños para poder llevar a cabo una oxidación eficiente del benceno, siendo las conversiones bajas. De hecho, aunque es posible encontrar en bibliografía ejemplos en los que esta reacción se lleva a cabo en condiciones batch y en presencia de TS-1 y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [98, 99], las conversiones son en muchos casos inferiores al 15%, con selectividades similares a las obtenidas por Wang y col. De esta forma, el empleo de una membrana bifuncional basada en paladio supone una mejora técnica, teniendo en cuenta que la reacción puede llevarse a cabo en continuo y en ausencia

de disolventes, lo que podría reducir en gran medida los costes asociados a la purificación del producto final.

Los resultados publicados muestran por tanto que este tipo de sistemas en los que se emplea una membrana bifuncional podrían tener una importante aplicación catalítica en reacciones de oxidación de moléculas más pequeñas, como el propileno, objeto de nuestro estudio. En definitiva, la revisión hasta aquí mostrada refleja que el uso de reactores de membrana, empleando sistemas catalíticos bifuncionales basados en *films* metálicos densos combinados con membranas microporosas zeolíticas, podrían ser una seria alternativa para la producción de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* en procesos *one-pot* más seguros y eficientes.

## 4.2 – Objetivos

Como ya hemos visto, durante la presente tesis se han desarrollado catalizadores bifuncionales basados en nanopartículas metálicas depositadas sobre materiales zeolíticos (Capítulo 3). Estos catalizadores son capaces de llevar a cabo tanto la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , así como la epoxidación del propileno empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, en un proceso *one-pot* (en un solo paso).

Este tipo de catalizadores bifuncionales son muy interesantes tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, ya que permiten llevar a cabo reacciones químicas consecutivas en las que no es necesaria la purificación de productos intermedios y reducen también la generación de sub-productos. Así, se disminuyen en gran medida los costes de reactivos, así como el tiempo empleado en etapas intermedias, dando lugar a procesos más respetuosos con el medio ambiente y más seguros. Además, la reacción ocurre en un solo reactor, lo que representa un ahorro económico importante [100].

Por otra parte, el uso de reactores de membrana permitiría llevar a cabo la reacción en presencia de mayores concentraciones de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en condiciones seguras, por lo que se podrían alcanzar mayores conversiones de propileno. Además, las propiedades de los reactores de membrana permitirían reducir el consumo energético asociado a este proceso, mediante la utilización de condiciones de reacción más suaves.

De esta forma, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

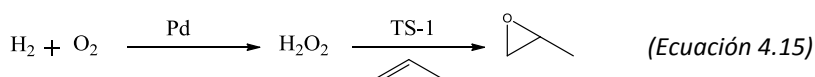
- Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de permeación y catalíticas de membranas bifuncionales de tipo *composite* basadas en la deposición de membranas zeolíticas sobre películas o *films* metálicos. Estas membranas deben de ser capaces tanto de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , como de llevar a cabo la epoxidación del propileno.
- Diseño, ensamblaje y estudio de las características necesarias para el desarrollo de un reactor de membrana capaz de llevar a cabo la epoxidación de propileno a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*.
- Estudio de la actividad catalítica de las membranas bifuncionales en la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, cuando están integradas en un reactor de membrana adaptado a sus características.



### 4.3 – Procedimiento experimental y conceptos relacionados

#### 4.3.1 – Soportes para la deposición de membranas

En este estudio se pretenden obtener membranas bifuncionales formadas por la coexistencia de membranas metálicas de paladio y zeolíticas de titanio silicalita-1 (TS-1). Como ya hemos comentado, las membranas densas de paladio han demostrado tener una elevada permeabilidad y selectividad para la permeación de  $H_2$ , por lo que permiten la separación física de  $H_2$  respecto a otros gases, además de poseer actividad catalítica para la formación de peróxido de hidrógeno a partir de  $H_2$  y  $O_2$ . Teniendo esto en cuenta, durante el desarrollo de este trabajo suministraremos  $H_2$  de manera controlada desde un lado de una membrana, hacia el otro lado donde estará presente una atmósfera rica en  $O_2$ , produciéndose la reacción de formación de peróxido de hidrógeno. Este intermedio reaccionará con el propileno en presencia de titanio silicalita-1 (TS-1), obteniéndose óxido de propileno (PO) en una reacción de tipo *one-pot*, empleando un único sistema catalítico (Ecuación 4.15).

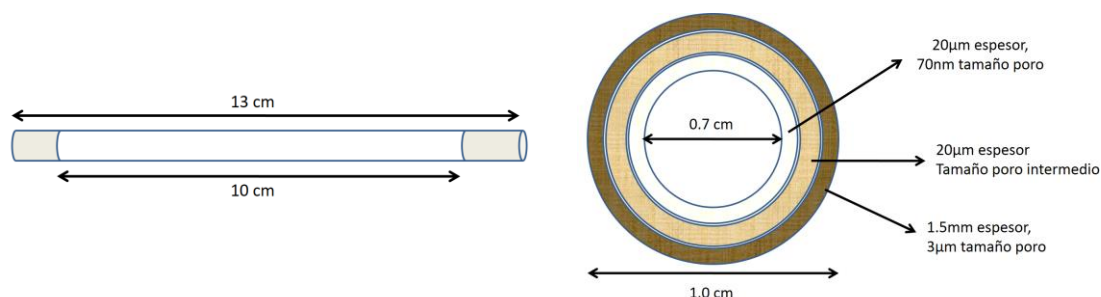


El flujo de  $H_2$  que permea a través de una membrana de paladio es inversamente proporcional al espesor de dicha membrana. Considerando el mecanismo de difusión de  $H_2$  a través de membranas densas de paladio, actualmente se sabe que la fuerza impulsora de la permeación de  $H_2$  es la diferencia en la raíz cuadrada de la presión parcial de  $H_2$  a ambos lados de la membrana ( $\sqrt{p_{H_2,x2}} - \sqrt{p_{H_2,x1}}$ ) [44]. Por ello, es importante reducir al máximo el espesor de la membrana de paladio sin que presente defectos y siendo además estable mecánicamente. Por tanto, depositamos las membranas finas de paladio sobre soportes porosos con el fin de darle a la membrana una elevada estabilidad mecánica a la vez que se mantiene una buena permselectividad y un flujo alto de  $H_2$ .

En este sentido, existen diferentes materiales que se pueden usar como soporte para la deposición de membranas densas, entre los que destacan los soportes de acero inoxidable [101, 102] y de alúmina [103-106]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que tanto la composición, la porosidad y la distribución del tamaño de poro del soporte pueden tener un efecto importante en el espesor, así como en la estabilidad de la membrana *composite* final tras la deposición del paladio. Además, el coeficiente de expansión térmico entre paladio y el soporte utilizado tiene que ser lo más parecido posible entre sí, para que la membrana *composite* tenga suficiente estabilidad térmica durante los diferentes ciclos de temperatura a los que estará sometida. En cuanto a este último aspecto,

los soportes de acero inoxidable, con un coeficiente de expansión térmico parecido al paladio, tienen tendencia a formar aleaciones con éste, de forma que disminuye en gran medida la permeabilidad del  $H_2$ , además de resultar más complicado obtener tamaños de poro homogéneos, lo que requiere emplear membranas metálicas más gruesas, aumentando el precio y disminuyendo la permeación [50, 107]. Por otro lado, Tosti y col. [108] llevaron a cabo pruebas de estabilidad de *films* de paladio y paladio/plata, observando que las membranas de paladio depositadas sobre soportes de alúmina macroporosos mostraban poca estabilidad, pelándose los *films* y separándose del soporte durante su uso, mientras que aquellos con menor porosidad permitían la obtención de *films* más estables.

Es por ello que durante la presente tesis se han utilizado soportes tubulares de alúmina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) porosa para la deposición de las membranas metálicas y zeolíticas. Estos soportes, suministrados por la empresa INOPOR, se caracterizan por tener una estructura asimétrica, en los que el flujo a través de la misma es superior al que se observa en membranas simétricas, lo que puede ser beneficioso en nuestra reacción. En concreto, los soportes utilizados de  $\alpha-Al_2O_3$  poseen una parte interna o externa de 1.5 mm de espesor de 3  $\mu m$  de tamaño de poro, mientras que la parte opuesta tiene un espesor de 20  $\mu m$  y un tamaño de poro de 70 nm. Entre estas dos estructuras, se encuentra una capa con una porosidad intermedia y un espesor de unas 20  $\mu m$ . Los diámetros interno y externo del tubo son de 0.7 y 1 cm, respectivamente, siendo la longitud del soporte de 13 cm. En la parte externa del tubo, en los extremos, se ha depositado una capa cerámica (esmalte) de 1.5 cm de longitud para mejorar la estanqueidad del tubo en el reactor, siendo la superficie disponible final para depositar nuestra membrana de 10 cm de longitud (Figura 4.15). El empleo de un soporte cuya porosidad más fina se encuentre en la parte externa permite obtener membranas con mayor área efectiva, pero están más expuestas físicamente y pueden dar lugar a dificultades en su manejo, por lo que la elección de uno u otro soporte depende de la técnica de deposición empleada para la obtención de la membrana [109].



**Figura 4.15.** Membranas asimétricas de  $\alpha-Al_2O_3$  suministradas por INOPOR para la deposición de la membrana bifuncional. En el esquema proporcionado se muestra la estructura de un soporte en el que el poro más fino se encuentra en la parte interna.

#### 4.3.2 – Preparación de sistemas catalíticos de membrana

Las membranas metálicas preparadas durante la presente tesis han sido obtenidas mediante dos metodologías diferentes. En el caso de las membranas de paladio se han empleado aquellos soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuyo poro de menor tamaño se encuentra en la parte interna, mediante el procedimiento desarrollado por Abate y col. [110]. En el caso de las membranas formadas por la aleación de paladio y plata, hemos empleado aquellos soportes en los que el poro de menor tamaño se encuentra en la parte externa, mediante el procedimiento descrito por Pacheco y col. [42, 75, 111]. El motivo para la elección de un tipo u otro de soporte se corresponde con el procedimiento de síntesis específico en cada caso, que será descrito en detalle durante el presente apartado. Sin embargo, ambas metodologías de síntesis siguen una serie de etapas comunes que detallaremos a continuación:

- Síntesis de membranas metálicas densas
  - ◆ Activación del soporte de alúmina
  - ◆ Formación del *film* denso
- Síntesis de membranas zeolíticas
  - ◆ Sembrado (*seeding*) con materiales zeolíticos.
    - ◆ Recubrimiento por inmersión (*dip-coating* estándar)
    - ◆ Recubrimiento por inmersión asistido con polímero (*dip-coating* asistido por polímero)
  - ◆ Cristalización de la membrana zeolítica.
    - ◆ Crecimiento secundario de membranas (*Secondary Growth*)
    - ◆ Síntesis directa (síntesis *in-situ*)

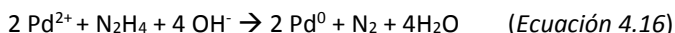
##### 4.3.2.1 – Síntesis de membranas de paladio sobre soportes de poro pequeño interno [110]

Actualmente existen diversos procedimientos para la síntesis de membranas de paladio como el recubrimiento por atomización (*sputtering coating*), la deposición tanto física como química de vapor (*PVD* y *CVD*, por sus siglas en inglés) o la electro-deposición. Sin embargo, el método más utilizado actualmente para la deposición de *films* de paladio es el conocido como *electroless plating* (ELP), debido a sus ventajas, entre las que destacan una elevada flexibilidad operacional y el hecho de que no precisa de equipamiento complejo, permitiendo el uso de soportes con geometrías diversas [42].

En el método de *electroless plating* se lleva a cabo la deposición del *film* de paladio mediante un mecanismo autocatalítico iniciado mediante la activación de la superficie del soporte con nanopartículas de paladio. Para ello, la activación del soporte se lleva a cabo mediante la deposición conjunta de nanopartículas de paladio y estaño. Sin embargo, actualmente se sabe que el estaño puede recubrir parcialmente el paladio, lo que da lugar a un descenso de su actividad catalítica, inhibiendo parcialmente la adsorción de  $\text{H}_2$ .

Además, el estaño puede tener también un efecto negativo en la estabilidad del *film* de paladio y, por tanto, en la permeación de H<sub>2</sub> a través de él [112].

Como alternativa, la activación del soporte se puede llevar a cabo mediante la impregnación con un complejo de paladio y la posterior reducción con hidracina (Ecuación 4.16).



Siguiendo este proceso, durante la etapa de activación del soporte, se deposita una gran cantidad de nanopartículas de paladio de pequeños tamaños, lo que promueve la posterior formación y deposición del *film* de paladio. De hecho, la técnica de *electroless plating* llevada a cabo sin este paso previo de activación da lugar a menores eficiencias en el *plating* y a una mayor heterogeneidad en el *film* de paladio [113].

Teniendo esto en cuenta, las membranas de paladio utilizadas durante esta tesis han sido preparadas empleando los soportes descritos en el apartado anterior. A no ser que se indique lo contrario, todas las membranas metálicas han sido preparadas mediante el procedimiento esquematizado de *electroless plating* mostrado en la Figura 4.16 y que detallaremos a continuación.



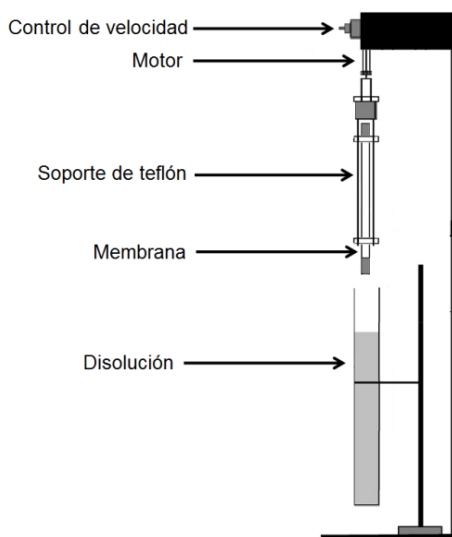
**Figura 4.16.** Procedimiento para la preparación de membranas de paladio mediante la metodología de *electroless plating*.

#### 4.3.2.1.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de *seeds* de paladio

En primer lugar, el soporte de alúmina se limpia con isopropanol, sumergiéndolo en dicho disolvente a temperatura ambiente y en agitación durante una hora, seguido de su secado a 100°C durante otra hora.

Cuando queremos depositar el *film* de paladio en la parte interna, el procedimiento de activación del soporte de alúmina debe tener lugar exclusivamente en su interior, por lo que la parte externa del soporte es recubierta con *parafilm* antes de llevar a cabo la deposición. El proceso tiene lugar mediante el uso de dos disoluciones: (A) 200 ml de disolución acuosa 0.06M en HCl que contiene 0.2 g de PdCl<sub>2</sub> y (B) 200 ml de disolución

acuosa 0.3M en hidracina que contiene 1.4 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25% p/p). El soporte se introduce en la disolución A durante 3 minutos a temperatura ambiente y agitación vigorosa (1200 rpm), tras lo cual se limpia con agua desionizada. Después, el soporte de alúmina se introduce en la disolución B durante 3 minutos a temperatura ambiente y agitación vigorosa (1200 rpm), limpiándose posteriormente con agua desionizada. Este *ciclo de activación*, se repite ocho veces. A continuación, se retira el *parafilm* de la superficie externa del soporte de alúmina y se introduce en la estufa a  $100^\circ\text{C}$  para secarlo. En la Figura 4.17 se muestra el sistema experimental utilizado para la activación del soporte.



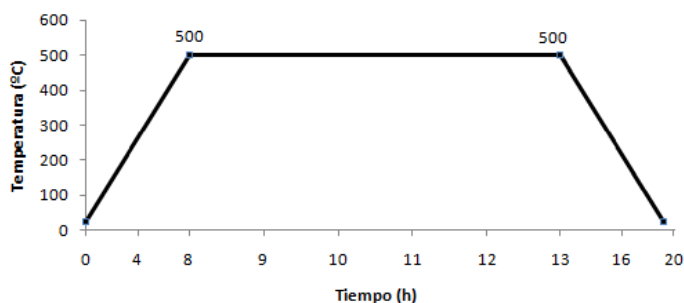
**Figura 4.17.** Sistema experimental para la activación de los soportes de alúmina. Imagen adaptada de [114].

Una vez terminada la etapa de activación del soporte, éste se puede someter a las condiciones de síntesis adecuadas para obtener la membrana metálica. Sin embargo, las nanopartículas de paladio depositadas sobre el soporte de alúmina poseen también actividad catalítica, por lo que el soporte activado podría emplearse también como difusor catalítico. En este caso, el soporte no actúa como membrana, pero puede tener aplicación catalítica. En el apartado de resultados catalíticos se muestran ejemplos en los que se emplean este tipo de sistemas.

#### 4.3.2.1.2 – *Electroless Plating* (ELP): Deposición de membrana de paladio

Una vez completada la etapa de activación del soporte de alúmina, se preparan dos disoluciones: (C) disolución acuosa que contiene 39 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25% p/p), 0.25 g de  $\text{PdCl}_2$  y 1.9 g de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y (D) 10 ml de una disolución acuosa 1.5M de hidracina. A continuación, se recubre con *parafilm* la parte externa del soporte y se

introduce en la disolución C. El sistema se mantiene a 50°C con agitación vigorosa durante 2 horas, añadiendo 0.5 mL de la disolución D al inicio y tras una hora. Después de 2 horas de deposición, se retira el *parafilm* de la membrana, se limpia con agua desionizada y se seca en la estufa a 100°C. Para finalizar, se calcina en un horno en atmósfera de nitrógeno con el programa de temperatura descrito en la Figura 4.18.



**Figura 4.18.** Programa de temperatura para la calcinación en  $N_2$  de membranas densas de paladio.

En el caso de los soportes de alúmina en los que el poro pequeño se encuentra en la parte interna, la deposición del *film* metálico ha sido llevada a cabo en esta cara interior, a no ser que se indique lo contrario. El motivo radica en las características asimétricas del soporte, ya que resultados previos [115] mostraron que el espesor de una membrana de paladio debe ser aproximadamente tres veces el diámetro de poro del soporte para obtener una membrana densa y sin defectos, por lo que la deposición en la parte interna del soporte debería permitir la obtención de membranas metálicas más finas y eficientes.

Aun así, durante el desarrollo de esta tesis también hemos sintetizado membranas en las que el *film* de paladio se encuentra en la parte externa de la membrana, es decir, en la parte con mayor porosidad, con fines comparativos, habiendo sido preparadas mediante la misma metodología de síntesis.

#### 4.3.2.2 – Síntesis de membranas formadas por aleación de paladio y plata sobre soportes de poro pequeño externo [42, 75, 111]

Los soportes asimétricos empleados en este apartado poseen una estructura similar al caso anterior, pero con una distribución de poro inversa, en la que el poro de 70 nm se encuentra en la parte externa y los poros de 3  $\mu m$  están en la interna.

Sin embargo, en este caso los soportes comerciales no disponen de esmalte en los extremos, por lo que debe ser incorporado en el laboratorio antes de depositar el *film* metálico. En concreto, depositamos un esmaltado de 1.5 cm de longitud en los extremos del soporte, con el objetivo de mejorar la estanqueidad del tubo en el reactor de permeación, de forma que la superficie disponible para depositar nuestra membrana sea

de 10 cm de longitud, al igual que los soportes comerciales que ya tienen el esmalte incorporado.

Para depositar el esmalte en los extremos del soporte preparamos una mezcla homogénea de un agente sellante o sello (G018-281, Schott) y agua, en proporción 1.1/1. En concreto, para la preparación de 50 g de esmalte, preparamos una disolución de 0.161 g de dispersante/defloculante (0.4% p/p respecto al sello) (Dolapix CE 64, 65% p/p en agua, Zschimmer & Schwarz) en 23.733 g de agua desionizada y agitamos durante 10 min. A continuación, adicionamos 26.106 g de sello, en agitación constante, durante 10 min. Una vez preparada la mezcla homogénea, recubrimos el soporte con cinta de teflón, manteniendo al aire 1.5 cm de soporte en cada uno de los extremos, y depositamos el esmalte mediante el empleo de la técnica de *dip-coating*. Finalmente, tratamos el soporte a elevadas temperaturas con el procedimiento descrito en la Figura 4.19.

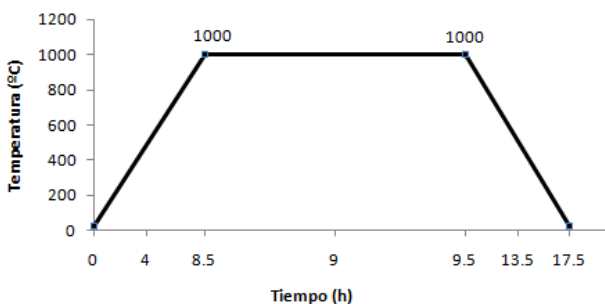


Figura 4.19. Programa de temperatura para la calcinación del esmalte.

#### 4.3.2.2.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de *seeds* de paladio

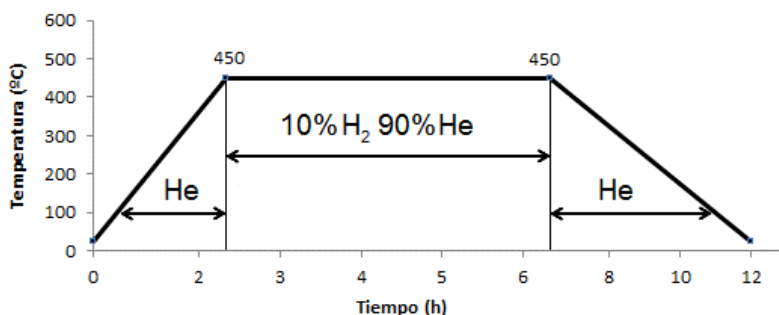
El procedimiento de activación del soporte de alúmina se lleva a cabo exclusivamente en la parte externa, por lo que empleamos un tapón de teflón para evitar la entrada de disolución en el interior del soporte, recubriendo el esmalte con cinta de teflón para evitar la deposición de *seeds* de paladio en esta zona. El proceso se lleva a cabo mediante el empleo de dos disoluciones: (A) 40 ml de una disolución 0.6% p/p de acetato de paladio en cloroformo y (B) 40 ml de disolución acuosa 2M en hidracina que contiene 0.2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El soporte se introduce en la disolución A durante 15 minutos a temperatura ambiente y sin agitación, tras lo cual se seca a temperatura ambiente durante 15 min. Después, el soporte de alúmina se introduce en la disolución B durante 15 minutos a temperatura ambiente y sin agitación, limpiándose posteriormente con agua desionizada y secándose en la estufa a 100°C durante 15 min. Este *ciclo de activación*, se repite ocho veces.

#### 4.3.2.2.2 – *Electroless Plating* (ELP): Deposición de membranas de Pd/Ag

Una vez completada la etapa de activación del soporte de alúmina, éste se introduce en la disolución de *plating*, en agitación vigorosa. Esta disolución contiene tanto una sal de

paladio como una de plata, junto con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), hidróxido amónico e hidracina (Tabla 4.1). Después de 3h de *plating*, hacemos vacío en el interior de la membrana para taponar pequeños defectos que pudieran haberse producido durante el *plating*, manteniéndolo durante 8h más. Tras la deposición, se retiró tanto el tapón como la cinta de teflón y calcinamos la membrana con el programa de temperatura descrito en la Figura 4.20.

Es importante remarcar que, debido al elevado contenido de plata y para evitar su precipitación, la mitad de la misma se adiciona al inicio de la síntesis y la segunda mitad tras 1h de síntesis.



**Figura 4.20.** Programa de temperatura para la calcinación de membranas sintetizadas con la metodología de Pacheco-Tanaka [116]

**Tabla 4.1.** Composición química de las disoluciones de ELP para la deposición de membranas de Pd y Pd/Ag.

Reactivo	Pd Puro	Pd <sub>77</sub> -Ag <sub>23</sub>
PdCl <sub>2</sub> (mM)	12.5	-
Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (mM)	-	7.7
AgNO <sub>3</sub> (mM) <sup>a</sup>	-	2.3
NH <sub>4</sub> OH (25%) (M)	5	5
EDTA (M)	0.15	0.15
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mM)	6	13
Temperatura (°C)	50	60

(a) La mitad del reactivo de plata se adicionó tras 1h de síntesis, para evitar precipitación



Es por ello que para determinar la cantidad de paladio y plata depositados, se tomaron muestras a determinados intervalos de tiempo para analizar la concentración de la disolución mediante ICP. Las cantidades de paladio y plata depositadas en el soporte se calcularon teniendo en cuenta la concentración inicial de la disolución de *plating*. Tras las pruebas de permeación y catalíticas, algunas de las membranas se llevaron a microscopía y su composición se confirmó mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX)

#### 4.3.2.3 – Síntesis de membranas zeolíticas con estructura tipo MFI [110]

Como ya hemos comentado anteriormente, el objetivo de este capítulo es la síntesis de membranas bifuncionales capaces de llevar a cabo la síntesis de óxido de propileno a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ*, en una reacción de tipo *one-pot* en una sola etapa de reacción y con un único sistema catalítico. Además, este tipo de membrana bifuncional permitiría mejorar las propiedades físicas de las membranas de paladio, aumentando su versatilidad.

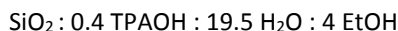
En este sentido, las membranas basadas en zeolita han mostrado interesantes resultados en tecnologías de separación y recuperación de gases (como  $CO_2$ ) que resultan decisivas para el desarrollo de procesos químicos sostenibles. Además, las características físico-químicas de este tipo de membranas zeolíticas resultan significativamente más estables desde un punto de vista térmico, químico y mecánico cuando se comparan con membranas poliméricas que se usan habitualmente a nivel industrial [117-120].

Teniendo esto en cuenta, sería interesante unir los beneficios de las membranas zeolíticas con las de paladio, obteniendo un sistema bifuncional que podría tener importantes aplicaciones. Existen ejemplos descritos en la bibliografía para la deposición de membranas de TS-1 sobre alúmina y la posterior deposición de un *film* de paladio sobre la membrana zeolítica [121], demostrando el interés de este tipo de sistemas. Sin embargo, se ha observado que este tipo de membranas tienen problemas de adhesión del *film* a la membrana de TS-1 debido a su superficie, lisa y sin defectos, observándose mejoras en la estabilidad cuando la superficie es más rugosa [97, 121]. Por ello, como novedad, sería interesante la deposición del *film* de paladio directamente sobre la alúmina y la posterior deposición de la membrana zeolítica. Al inicio de esta tesis no existía ningún ejemplo descrito en la bibliografía en el que se hubiera preparado este tipo de membrana bifuncional tipo *composite*. Recientemente, se han sintetizado membranas bifuncionales que combinan la presencia de una membrana de zeolita LTA y una membrana de paladio [122], aunque únicamente han sido preparadas con funciones protectoras del *film* metálico.

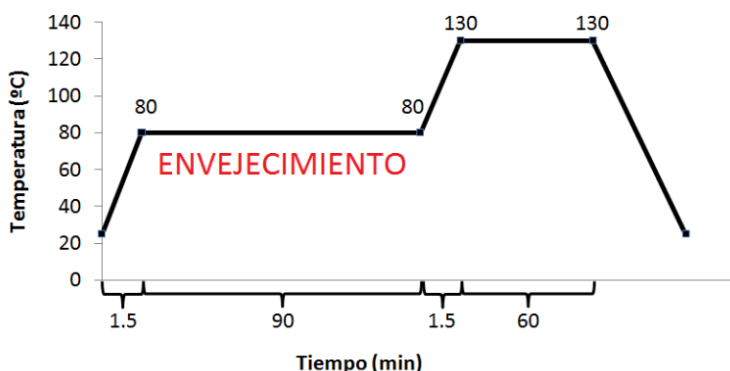
Por ello, durante la presente tesis se ha trabajado en el desarrollo de una novedosa metodología para la deposición de membranas zeolíticas sobre *films* de Pd y Pd/Ag, a su vez soportados sobre soportes tubulares asimétricos de alúmina porosa.

#### 4.3.2.3.1 – Síntesis de silicalita-1 (Sil-1)

La síntesis de nanocristales de silicalita se ha realizado en base a la metodología publicada por Motuzas y col. [123]. En concreto, la síntesis se ha llevado a cabo usando una síntesis en dos pasos, mediante la preparación de un gel de composición molar:



y su posterior introducción en un microondas (MW) Ethos One. En el primer paso de la síntesis, conocido como etapa de envejecimiento, el gel de síntesis se calienta a 80°C y 250W durante 90 minutos. En la segunda etapa, el gel se trata hasta 130°C y 400W durante 60 minutos adicionales. Finalmente, los nanocristales (*seeds*) obtenidos se lavan y diluyen con agua, siendo sometidos a un tratamiento de ultrasonidos durante 40 minutos, obteniendo cristales de silicalita de ~ 200 nm (Figura 4.21).

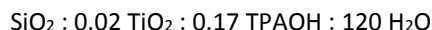


**Figura 4.21.** Programa para la preparación de cristales de silicalita mediante el empleo de radiación microondas.

#### 4.3.2.3.2 – Síntesis de titanio silicalita-1 (TS-1)

##### *Síntesis estándar*

Esta síntesis se ha llevado a cabo durante la presente tesis para la preparación de membranas zeolíticas siguiendo la metodología descrita por Chen y col. [118]. En concreto, para la preparación de un gel de síntesis de composición:



se siguieron las siguientes etapas:

- (1) Se añaden 3.32 g de una disolución acuosa 1M de hidróxido de tetrapropil amonio (TPA-OH, Aldrich) a 36.8 g de H<sub>2</sub>O Milli Q.

- (2) Pasados unos minutos, añadimos 4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) con agitación a temperatura ambiente.
- (3) Se prepara una mezcla compuesta de 0.13 g de tetrabutil ortotitanato (TBOT), 2.43 g de H<sub>2</sub>O Milli Q y 0.43 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% p/p en agua), añadiéndose gota a gota y en agitación constante sobre el gel de síntesis formado en (1) y (2).
- (4) La mezcla homogénea formada se introduce en un autoclave que se calienta a 200°C durante 24 horas en condiciones estáticas.
- (5) Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se filtra con agua destilada y se seca a 100°C.

#### *Síntesis micelar*

Esta síntesis se ha llevado durante la presente tesis tanto para la preparación de nanocristales (*seeds*) de TS-1 como para el crecimiento de membranas zeolíticas. La síntesis ha sido llevada a cabo mediante la combinación de metodologías hidrotermales y micelares, tal y como fue publicado previamente por Khomane y col. [124]. En concreto, para la preparación de un gel de síntesis de composición:

SiO<sub>2</sub> : 0.031 TiO<sub>2</sub> : 0.173 TPA-OH : 12.45 H<sub>2</sub>O : 0.009 Tween 20 : 0.88 IPA

siendo Tween 20 el reactivo que actúa como surfactante.

En concreto, se siguieron las siguientes etapas:

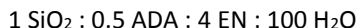
- (1) Disolvemos 1.0 g de monolaurato de polioxietilensorbitán (Tween 20, Aldrich) en 18 g de H<sub>2</sub>O Milli Q.
- (2) Adicionamos 7.68 g de TPA-OH (40% p/p), en agitación y a temperatura ambiente.
- (3) Adicionamos 18 g de TEOS, con agitación a temperatura ambiente, manteniendo la agitación vigorosa durante 1h.
- (4) Preparamos una disolución de 0.904 g de titanato de tetra-n-butilo (TNBT, Aldrich) en 4.54 g de isopropanol (IPA, Aldrich), adicionándose lentamente al gel formado.
- (5) Tras 1 h con agitación vigorosa, el gel de síntesis se introduce en un autoclave y se calienta a 160°C durante 18h en condiciones estáticas.
- (6) Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se separa de la fase líquida mediante centrifugación y se seca a 100°C.

#### **4.3.2.4 – Síntesis de membranas zeolíticas de poro pequeño**

Aparte de estudiar la deposición de zeolitas con estructura del tipo MFI, también exploramos la posibilidad de incorporar de manera adicional otras membranas zeolíticas de poro pequeño con el objetivo de aumentar la selectividad y conversión del sistema catalítico hacia la formación de PO.

#### **4.3.2.4.1 – Síntesis de Decadodecasil 3R (DD3R)**

Esta síntesis se ha llevado a cabo mediante el empleo de la metodología descrita por Bose y col. [125]. En concreto, para la preparación de un gel de síntesis de composición:

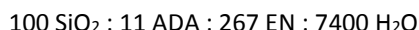


se siguieron las siguientes etapas:

- (1) Se añaden 4 g de una disolución acuosa al 30% p/p de Ludox HS-30 (Aldrich) a 20.0 g de H<sub>2</sub>O Milli Q. La suspensión formada se agita a 200 rpm a temperatura ambiente durante 30 min.
- (2) Se añaden 1.51 g de 1-adamantanamina (ADA) y 4.80 g de etilendiamina (EN) sobre 13.86 g de H<sub>2</sub>O Milli Q, manteniendo la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante 1h.
- (3) La mezcla formada en el paso (2) se añade, gota a gota y en agitación, sobre la suspensión formada en el paso (1).
- (4) La mezcla resultante se somete a ultrasonidos, manteniéndola a 90W de potencia durante 3 h.
- (5) El gel resultante se introduce en un autoclave y se calienta a 175°C durante 2 días en dinámico.
- (6) El sólido final se filtra con agua y se seca en la estufa a 100°C durante la noche.

#### **4.3.2.4.2 – Síntesis de Dodecasil 1H (D1H)**

La metodología empleada para la obtención de este material fue descrita previamente por van der Donk y col. [126]. El gel de composición:

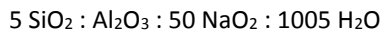


se obtuvo mediante el siguiente procedimiento:

- (1) Se disuelven 4.74 g de etilendiamina (EN) en 40.4 g H<sub>2</sub>O Milli Q, manteniendo la mezcla en agitación y temperatura ambiente.
- (2) Se añaden 0.49 g de 1-adamantanamina (ADA) en agitación constante.
- (3) Adicionamos 4.5 g de tetrametoxisilano (TMOS) gota a gota, a temperatura ambiente y en agitación vigorosa.
- (4) El gel resultante se introduce en un autoclave y se mantiene 5 días a 200°C y condiciones estáticas.
- (5) El sólido resultante se filtra con agua y se seca en la estufa a 100°C.

#### 4.3.2.4.3 – Síntesis de Hidroxi-Sodalita (H-SOD)

La síntesis del material se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Khajavi y col. [127]. En concreto, para la preparación de un gel de síntesis de composición:



se siguieron las siguientes etapas:

- (1) Se disuelven 4.12 g de hidróxido sódico (NaOH) en 23.53 g de H<sub>2</sub>O seguido por la adición de 0.22 g de NaAlO<sub>2</sub> en agitación constante y temperatura ambiente.
- (2) Disolvemos 5.59 g de NaOH en 23.53 g de H<sub>2</sub>O y adicionamos 1.66 g de metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) en agitación constante y temperatura ambiente.
- (3) Añadimos lentamente y en agitación constante la disolución formada en el paso (1) sobre la disolución del paso (2), a temperatura ambiente.
- (4) La disolución resultante se agita vigorosamente durante 30 min obteniendo un gel claro y homogéneo.
- (5) El gel resultante se introduce en un autoclave y se mantiene 24 h en agitación a 90°C.
- (6) El sólido obtenido se filtra con agua y se seca en estufa a 60°C.

#### 4.3.2.5 – Técnicas para la deposición de seeds y membranas de silicalita-1 y titanio silicalita-1

Los *seeds* zeolíticos han sido depositados tanto sobre los soportes porosos de alúmina como sobre *films* metálicos, empleando las técnicas conocidas como *dip-coating* y *dip-coating asistido por polímero* que detallaremos a continuación. En el caso de que se quiera depositar *seeds* zeolíticos en el interior del soporte, estos fueron recubiertos externamente con *parafilm*. En el caso de los experimentos en los que se quería depositar zeolita en la parte exterior del soporte, los extremos del tubo fueron sellados con un tapón de teflón recubierto con *parafilm* para evitar la deposición en la parte interna.

##### 4.3.2.5.1 – Dip-coating estándar

Esta técnica consiste en sumergir el soporte de alúmina o la membrana metálica en una disolución coloidal y a continuación extraer el sistema a una velocidad constante a temperatura fija [128]. En este proceso, la temperatura seleccionada controla la evaporación del disolvente, dándose un proceso de solidificación con la consiguiente formación de un *film* transparente de partículas sobre el soporte. El espesor de la capa estará asociado a la velocidad a la que se extrae la muestra de la disolución coloidal, al contenido de sólido en la disolución y a la viscosidad del líquido.

En nuestro caso, para la preparación de una disolución coloidal de zeolita, se adicionan 0.2 g de la zeolita en 40 ml de agua. Seguidamente, la disolución se somete a ultrasonidos

durante 1 h manteniéndose con agitación vigorosa hasta su uso. La formación de una película monocapa de zeolita sobre el soporte de alúmina o la membrana metálica se lleva a cabo mediante la inmersión del sistema durante 10 min en la disolución coloidal, seguido de su secado a 60°C durante 20 min. Este proceso se repite tres veces para garantizar un mayor recubrimiento del material.

#### 4.3.2.5.2 – *Dip-coating* asistido por polímero

Esta técnica se basa en la publicada anteriormente por Valtchev y col. [129]. En este caso, se realiza un tratamiento previo del soporte de alúmina o la membrana metálica con un polímero antes de la deposición de los cristales zeolíticos de siembra. En concreto, se usa un polímero catiónico con el objetivo de revertir la carga superficial del sistema, aumentando la interacción de la zeolita con éste. Durante esta tesis hemos empleando dos polímeros distintos: polietilenimina (PEI) y cloruro de poli dialil dimetil amonio (PDADMAC), con el objetivo de que los polímeros den lugar a una adhesión electrostática de los nanocristales de zeolita.

##### *PEI como polímero*

La suspensión zeolítica se prepara de manera similar a la preparada para el *dip-coating* estándar, pero se añaden 0.8 g de PEI. El sistema se sumerge en la suspensión durante 10 min y se seca a 60°C durante 20 min. El proceso se repite tres veces.

##### *PDADMAC como polímero*

Se preparan dos disoluciones diferentes: Disolución (A), cuya composición es similar a la preparada para el *dip-coating* estándar, pero añadiendo una disolución 0.1M de  $\text{NH}_3$  gota a gota hasta pH=10, y una disolución (B), formada por 12.5 g de PDADMAC y 6.75 g de NaCl en 250 ml de agua.

A continuación, el sistema se introduce en la disolución (B) con polímero durante 15 min, seguido de su introducción en la disolución con la suspensión zeolítica (A) durante 10 minutos, secando el sistema a 60°C durante 20 min. Este proceso también se repite tres veces.

#### 4.3.2.5.3 – Técnicas de crecimiento secundario de membranas (*Secondary Growth*)

Este tipo de síntesis se basa en la deposición de cristales de siembra en un sustrato (*seeding*) seguido por su crecimiento en condiciones hidrotermales, formando una membrana densa [130]. En nuestro caso, los soportes, previamente sembrados mediante *dip-coating* o *dip-coating* asistido por polímero, se someten a condiciones de síntesis de zeolita en presencia de un gel de síntesis. En concreto, los geles de síntesis utilizados y las condiciones empleadas en la presente tesis son aquellos derivados de la *síntesis estándar* o *síntesis micelar*, explicados previamente en el apartado 4.3.2.3.

#### 4.3.2.5.4 – Técnicas de síntesis directa de membranas (síntesis *in-situ*)

Adicionalmente, se ha llevado a cabo la síntesis *in-situ* de membranas, en la que los soportes de alúmina o las membranas metálicas son colocadas en presencia del gel de síntesis de TS-1 y se someten a condiciones hidrotermales y presión autógena, sin haber sido sometidas a un tratamiento previo de *seeding* o siembra. Este tipo de síntesis se ha llevado a cabo empleando tanto la metodología estándar para la formación de cristales de TS-1 como empleando la metodología micelar.

Por otra parte, también se ha llevado a cabo una síntesis alternativa basada en el tratamiento del soporte o el *film* metálico con una disolución acuosa que contiene un polímero catiónico pero no contiene zeolita. Para la preparación de esta disolución, se disuelven 0.8 g de PEI en 40 ml de agua, sometiendo la disolución a ultrasonidos durante 1 hora. El soporte se introduce en la disolución durante 10 min y se seca a 60°C durante 20 min, repitiéndose este proceso tres veces. Tras este tratamiento, el sistema se somete a las condiciones de síntesis *in-situ* de membranas, descrito en el párrafo anterior.

#### 4.3.2.5.5 – Calcinación de las membranas

Una vez que se ha formado la membrana zeolítica, tenemos que eliminar el *agente orgánico director de estructura (template o ADE)* para que ésta pueda llevar a cabo operaciones de permeación. Si no fuera así, el *template* obstruiría los poros de la zeolita, no permitiendo la difusión de moléculas a través de la estructura tridimensional del material, por lo que no se podrían llevar a cabo procesos de permeación. Es importante remarcar que la presencia de oxígeno es necesaria para la eliminación efectiva del *template* mediante calcinación, por lo que las membranas bifuncionales han sido calcinadas en presencia de aire. El programa de calcinación de este tipo de membranas se muestra en la Figura 4.22.

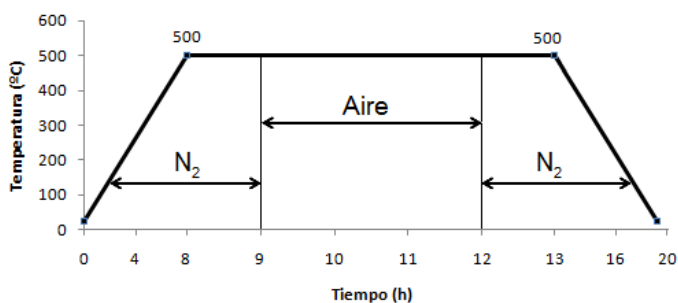


Figura 4.22. Programa de temperatura para la calcinación de membranas bifuncionales.

Mediante este proceso de calcinación, se elimina no sólo la materia orgánica presente en los poros de la zeolita, sino que también permite eliminar la contaminación orgánica que puede haber en el *film* metálico [131, 132].

De manera adicional, también sintetizamos catalizadores bifuncionales en los que la membrana zeolítica se deposita directamente sobre el soporte de alúmina activado superficialmente con paladio, es decir, sin llevar a cabo el proceso de *electroless plating*, por lo que no tendremos un verdadero *film* de paladio denso. Este tipo de sistemas se emplean meramente como difusores catalíticos, con fines comparativos y se estudiarán más adelante en este capítulo.

Al inicio del apartado de resultados (4.4.1) se incluye una tabla resumen, indicando las diferentes membranas sintetizadas y el método de obtención seguido junto con su nomenclatura (Tabla 4.2).

#### 4.3.2.6 – Medidas de permeación [110]

Una vez preparadas las membranas bifuncionales, se ha estudiado su permeación, con el objetivo de evaluar la posible existencia de defectos en las membranas. Estas pruebas se han llevado a cabo tanto con  $H_2$  y  $N_2$  puros como con mezclas, con el objetivo de evaluar no sólo la permeación sino también la selectividad de este tipo de membranas.

##### 4.3.2.6.1 – Medidas de permeación con gases puros [110]

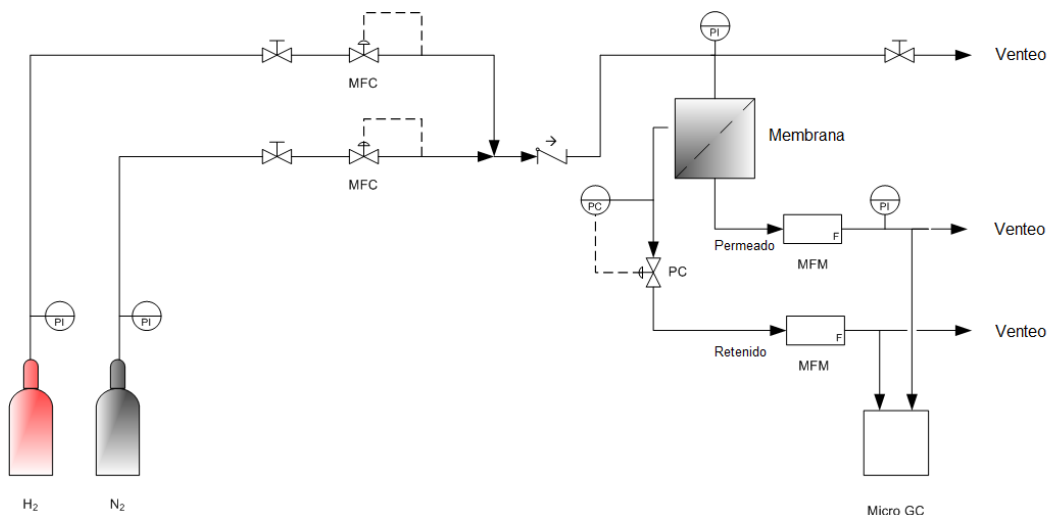
Las medidas de permeación con gases puros han sido llevadas a cabo empleando un reactor de acero inoxidable (permeador). Los extremos del permeador se sellan introduciendo juntas de grafito, los cuales impiden el flujo de gases entre la pared del permeador y la parte externa de la membrana (Figura 4.23).



**Figura 4.23.** Reactor de acero inoxidable (permeador) y membrana empleada en los test de permeación con membranas de paladio [133].



El permeador se coloca en un horno eléctrico y se calienta hasta la temperatura deseada (350-450°C), siendo controlada por un termopar. Los gases han sido introducidos en el permeador, empleando un controlador de flujo. La alimentación de entrada se introduce por la parte interna de la membrana y los gases permeados se miden en la parte externa, a presión ambiente. La presión en la parte interna de la membrana se controla mediante un controlador de presión digital. La permeación de la membrana se mide empleando  $H_2$  y  $N_2$  puros a tres temperaturas diferentes en el rango establecido. En la Figura 4.24 se puede observar un esquema del sistema experimental empleado en las medidas de permeación utilizando gases puros.



**Figura 4.24.** Esquema del dispositivo experimental para llevar a cabo los test de permeación con membranas de paladio.

Los tests de permeación han sido llevados a cabo analizando el flujo de permeado en función del tiempo a una temperatura y una diferencia de presión transmembrana fijas. Tras media hora del comienzo del test, se observa un comportamiento estable en el flujo del permeado, incrementándose, a continuación, la diferencia de presión a través de la membrana ( $\Delta P$  en el rango de 50 kPa – 500 kPa), analizándose el flujo de permeado en función del tiempo de análisis.

El protocolo seguido fue el siguiente: i) medida de la permeabilidad del  $N_2$  (400°C, 425°C y 450°C), para detectar la presencia de defectos o *cracks* en la membrana, ii) medida de la permeabilidad de  $H_2$  (400°C, 425°C y 450°C). Después de cada medida, se aumenta la temperatura en presencia de  $N_2$  puro, se deja estabilizar durante 1h y se realizan las medidas.

#### **4.3.2.6.2 – Medidas de permeación con mezclas de gases**

Los tests de permeación se llevaron a cabo con el mismo sistema experimental, pero suministramos una mezcla de composición 20% N<sub>2</sub> – 80% H<sub>2</sub> a  $\Delta P = 400$  kPa, 400°C y un flujo de 60 l/h.

#### **4.3.2.7 – Efecto de la membrana zeolítica en la estabilidad del paladio**

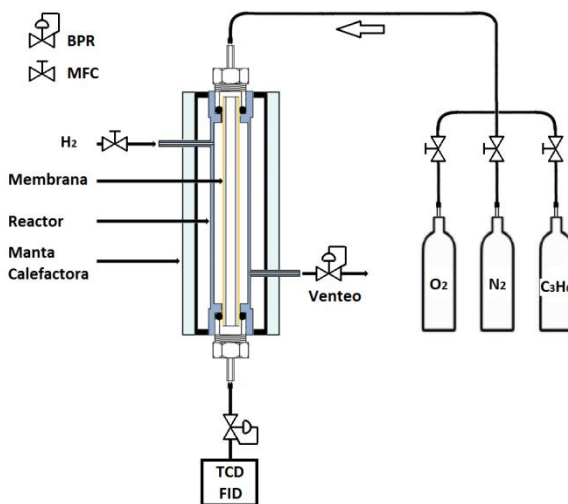
Antes de iniciar las pruebas catalíticas para la obtención de PO, se realiza un protocolo para el análisis de la estabilidad del paladio en presencia de propileno. En concreto, introducimos en el reactor, en el que se encuentra presente la membrana catalítica, una mezcla de gases que contiene un 20% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, a 450°C, analizándose la composición del permeado. A continuación, introducimos un 20% H<sub>2</sub> y un 20% de propileno en N<sub>2</sub> a 450°C y estudiamos el efecto de la presencia de propileno sobre las propiedades de permeación de H<sub>2</sub> de la membrana. La  $\Delta P$  entre los dos lados de la membrana es de 400 kPa en todos los casos. Esta prueba se realiza en presencia tanto de la membrana de paladio como de la membrana bifuncional Pd@TS-1.

#### **4.3.2.8 – Tests catalíticos para la producción de PO mediante el empleo de un reactor de membrana**

Durante el desarrollo de esta tesis se ha estudiado la epoxidación de propileno en fase gas-gas y en fase gas-líquido. Las ventajas e inconvenientes de ambas configuraciones serán discutidas durante el apartado de resultados. Los procedimientos experimentales seguidos en cada caso se detallan a continuación.

##### **4.3.2.8.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas**

En la Figura 4.25 se encuentra el dispositivo experimental empleado para llevar a cabo las pruebas catalíticas en fase gas-gas.



**Figura 4.25.** Dispositivo experimental para llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ* en fase gas-gas mediante el empleo de membranas bifuncionales.

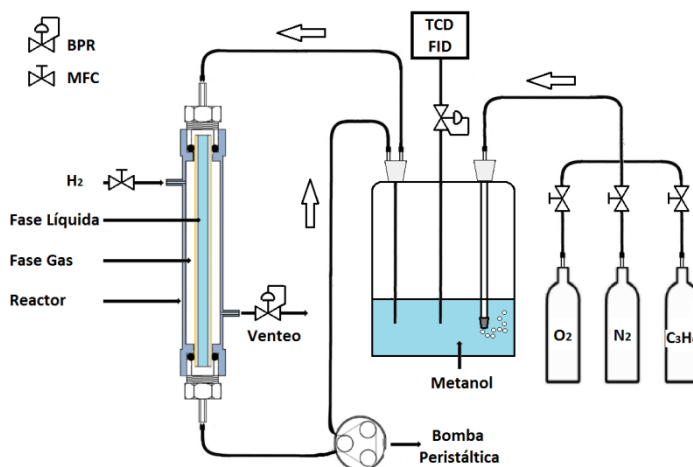
La membrana bifuncional se coloca en el reactor de membrana mostrado en la Figura 4.25. A continuación, se suministra la mezcla de reacción con un flujo de 45 ml/min de composición  $H_2:O_2:C_3H_6:N_2 = 3.5:10:6.5:80$ , a no ser que se indique lo contrario. El  $H_2$  se alimenta por la parte externa de la membrana, a presión constante de 200 kPa, mientras que el resto de gases se suministran por la parte interna. En los casos en los que se utilizan nanopartículas metálicas, estas fueron reducidas *in-situ* con un flujo de composición  $H_2:N_2 = 25:75$ . La temperatura inicial deseada en cada caso se alcanzó en atmósfera de nitrógeno.

La mezcla de reacción se analiza mediante un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC conectado en línea que consta de dos canales:

- El primero de ellos está equipado un detector de conductividad térmica (TCD) y tres columnas HayeSep N (0.5 m de longitud), HayeSep Q (1.5 m de longitud) y un tamiz molecular 13X (1.2 m de longitud), empleando argón como gas portador. Este canal se emplea para el análisis de gases permanentes ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ ).
- El segundo está equipado con dos detectores de ionización de llama (FID). En este canal se emplea una columna capilar CP-WAX (5 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno) para separar propileno y propano del resto de compuestos. Estos dos componentes se separan mediante una columna CP-Porabond Q (25 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno) y se analizan mediante un detector de tipo FID. Los productos oxigenados (óxido de propileno, acetona, acroleína, propanal...) se separan mediante una columna CP-WAX (1 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno), analizándose mediante un detector de tipo FID.

#### 4.3.2.8.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido

En la Figura 4.26 se encuentra el dispositivo experimental empleado para la realización de las pruebas de catálisis en fase gas-líquido. En este caso, la membrana bifuncional se coloca en el reactor de membrana mostrado en la Figura 4.26. A continuación, se emplea una bomba peristáltica para recircular una disolución ácida saturada de  $O_2$  por la parte interna de la membrana (25 ml/min), mientras que por la parte externa se suministra  $H_2$  a presión constante (200 kPa), a temperatura ambiente.



**Figura 4.26.** Dispositivo experimental para llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ* en fase gas-líquido mediante el empleo de membranas bifuncionales.

##### 4.3.2.8.2.1 – Síntesis de $H_2O_2$ a partir de $H_2$ y $O_2$ en fase gas-líquido

El procedimiento experimental empleado durante este apartado ha sido descrito previamente por Abate y col. [134]. Durante este test se emplea una membrana de paladio densa, sin TS-1. La membrana de paladio se coloca en el reactor de membrana de la Figura 4.26. A continuación, se usa una bomba peristáltica para recircular una disolución ácida saturada de  $O_2$  por la parte interna de la membrana (25 ml/min), mientras que por la parte externa se suministra  $H_2$  a presión constante (200-300 kPa), a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción consiste en una disolución metanólica saturada en  $O_2$  que contiene 0.03M  $H_2SO_4$  y 6 ppm de NaBr. Durante la reacción se extrajeron diferentes alícuotas, en las que se determinó la concentración de  $H_2O_2$  mediante titración yodométrica [135, 136].

##### 4.3.2.8.2.2 – Síntesis de PO a partir de propileno y $H_2O_2$ añadida

Durante este apartado se emplea una membrana de TS-1 depositada sobre  $Al_2O_3$ , en ausencia de la membrana de paladio. La membrana de paladio se coloca en el reactor de

membrana tal y como se indica en la Figura 4.26. A continuación, se emplea una bomba peristáltica para recircular una disolución saturada de propileno por la parte interna de la membrana (25 ml/min), añadiéndose una cantidad conocida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción consiste en una disolución metanólica saturada en propileno en ausencia de ácidos. Durante la reacción se extrajeron diferentes alícuotas, en las que se determinó la concentración de PO mediante cromatografía de gases, empleando mesitileno como patrón interno y utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Permabond FFAP de 60 m, 0.10 mm ID y 0.10  $\mu$  df.

#### 4.3.2.8.2.3 – Síntesis de PO a partir de propileno y $\text{H}_2\text{O}_2$ generada *in-situ*

En este caso, se emplea una membrana bifuncional de Pd@TS-1. La membrana bifuncional se coloca en el reactor de membrana, como se muestra en la Figura 4.26. A continuación, se emplea una bomba peristáltica para recircular una disolución metanólica saturada de propileno por la parte interna de la membrana (25 ml/min). La disolución metanólica contiene además 6 ppm de NaBr, en ausencia de ácidos, a no ser que se indique lo contrario. Seguidamente, se suministra  $\text{H}_2$  por la parte externa de la membrana, a presión constante (200-300 kPa) y temperatura ambiente. Durante los tests catalíticos suministramos el  $\text{O}_2$  por la parte interna de la membrana junto al propileno, o por la parte externa de la membrana, junto con el  $\text{H}_2$ , dependiendo de la configuración de reacción empleada. Cuando suministramos propileno y  $\text{O}_2$  juntos, para alcanzar la disolución metanólica saturada, burbujeamos una mezcla de gases de composición  $\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_6:\text{N}_2 = 37.5:37.5:25$  durante dos horas, teniendo en cuenta que las mezclas propileno/oxígeno no son inflamables por encima del 11% en volumen [137-139]. Cuando  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  se suministraron juntos, se hizo con relación 97:3, teniendo en cuenta los límites de explosividad de las mezclas  $\text{H}_2/\text{O}_2$  [55, 56].

La mezcla de reacción se analiza mediante cromatografía de gases a distintos tiempos de reacción, empleando mesitileno como patrón interno. La fase líquida se analiza mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Permabond FFAP de 60 m, 0.10 mm ID y 0.10  $\mu$  df. La fase gaseosa se analiza mediante un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 GC conectado en línea que consta de dos canales:

- El primero de ellos está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas: HayeSep Q (1.5 m de longitud) y un tamiz molecular 13X (1.2 m de longitud) empleando argón como gas portador. Este canal se emplea para el análisis de gases permanentes ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , CO y  $\text{CO}_2$ ).

- El segundo está equipado con un detector de ionización de llama (FID). En este canal se emplean dos columnas HayeSep D (3 m de longitud) para separar propileno y propano, así como una columna capilar CP-WAX (5 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno) para separar los productos oxigenados (óxido de propileno, acetona, acroleína, propanal...), analizándose mediante un detector de tipo FID.

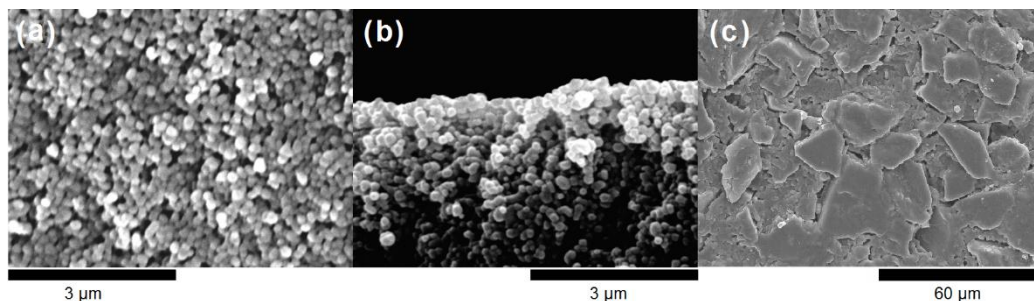
## 4.4 – Resultados

### 4.4.1 – Síntesis y caracterización de membranas

Como ya hemos comentado, el objetivo de este capítulo consiste en la síntesis de membranas bifuncionales, así como el estudio de sus propiedades de permeación y catálisis. En este sentido, es importante remarcar la necesidad de obtener membranas sin defectos que exhiban buenas propiedades de permeación. Además, la existencia de defectos o *cracks* en la membrana densa darían lugar a caminos preferenciales en el *film* de paladio, por lo que el  $H_2$  podría permear al otro lado de la membrana sin disociarse, provocando reacciones no deseadas.

Teniendo esto en cuenta, durante esta tesis se ha estudiado la metodología de síntesis más adecuada para la preparación de membranas bifuncionales a través de la formación de películas densas de paladio, así como la posterior deposición de membranas de titanio silicalita-1. A continuación, se estudió la permeación de dichas membranas bifuncionales, con el objetivo de conocer sus características, morfología y propiedades, decisivas en su actividad catalítica.

En el apartado experimental anterior hemos descrito que la síntesis de membranas se ha llevado a cabo sobre soportes tubulares anisotrópicos de alúmina porosa de 10 cm de longitud y 1 cm de diámetro externo, con una estructura de poros de  $3\ \mu m$  y 70 nm en la parte externa e interna, respectivamente (Figura 4.15). Estos soportes han sido caracterizados por microscopía SEM (Figura 4.27), con el fin de estudiar sus propiedades físicas como paso previo a la deposición de la membrana bifuncional.



**Figura 4.27.** Imágenes SEM del soporte de  $Al_2O_3$  con poro pequeño en la parte interna. (a) Parte interna, vista superior, (b) parte interna, vista de perfil y (c) parte externa, vista superior.

La Figura 4.27 muestra imágenes SEM del soporte de alúmina, tanto de su parte interna como externa. En este caso concreto, la parte interna de los soportes muestra tamaños de poro de 70 nm, mientras que en la parte externa son de  $3\ \mu m$ . Las imágenes reflejan el elevado grado de compactación de la parte interna fruto del pequeño tamaño partícula y

de los poros, mientras que la parte externa está formada por cristales de mayor tamaño superpuestos a modo de capa.

Utilizando este tipo de soportes se han preparado distintas muestras que fueron estudiadas siguiendo la metodología descrita en la parte experimental. En la Tabla 4.2 se detalla la ruta seguida para la síntesis de cada tipo de muestra, así como la nomenclatura asignada a cada una de ellas. El símbolo + se corresponde con la técnica empleada en cada caso.

**Tabla 4.2.** Diferentes muestras preparadas mediante la deposición consecutiva de *films* metálicos y membranas zeolíticas.

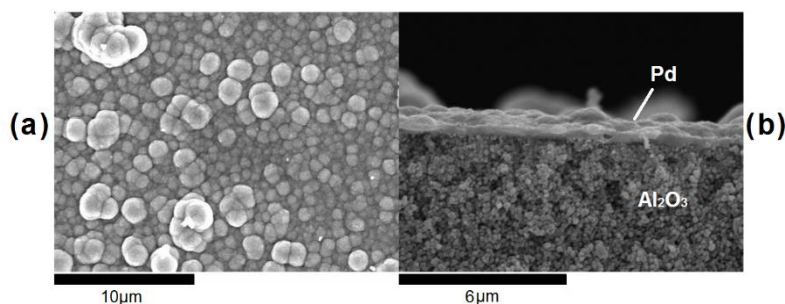
Membrana	Soporte		Seeds de Zeolita		Dip-coating		Crecimiento Secundario	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	Sil-1	TS-1	Estándar	Asistido polímero	Estándar	Micelar
M1	+	+						
M2	+		+		+			
M3	+		+			+		
M4	+			+		+		+
M5 <sup>a</sup>	+					+	+	
M6 <sup>a</sup>	+					+		+
M7	+	+	+			+		
M8A <sup>b</sup>	+	+		+		+		
M8B <sup>c</sup>	+	+		+		+		
M9 <sup>d</sup>	+	+					+	
M10	+	+		+		+	+	
M11	+	+		+		+		+
M12 <sup>a</sup>	+	+				+		+

(a) *Dip-coating* llevado a cabo mediante el empleo del polímero catiónico PEI y en ausencia de cristales de TS-1 preformados, (b) *dip-coating* con el polímero PEI, (c) *dip-coating* con el polímero PDADMAC, (d) síntesis *in-situ* de TS-1 mediante la metodología estándar sin sembrar previamente el soporte con especies de TS-1 o Sil-1.



#### 4.4.1.1 – Síntesis de membranas densas de paladio

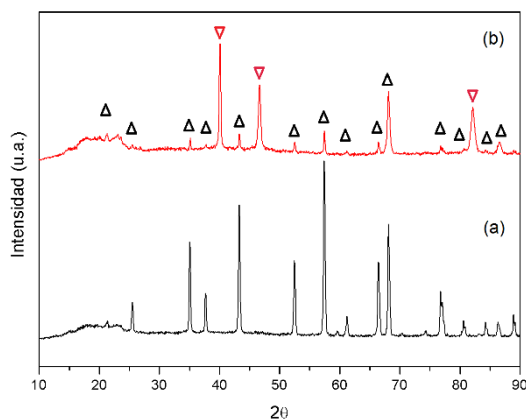
La síntesis de las membranas de paladio se llevó a cabo con el método de *electroless plating*, ya explicado en el apartado 4.3.2. Las membranas obtenidas tuvieron un espesor aproximado de entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , siendo caracterizadas también por difracción de rayos X (RX). En la Figura 4.28 se muestran imágenes SEM representativas del tipo de membranas obtenidas, correspondiendo con la membrana M1 de la Tabla 4.2.



**Figura 4.28.** Imágenes SEM de la membrana de  $\text{Pd@Al}_2\text{O}_3$  (M1). (a) Vista superior, (b) vista de perfil.

Como se puede apreciar en las micrografías, las membranas de paladio obtenidas mediante el método de *electroless plating* presentan una mayor rugosidad de la que exhibe el soporte de alúmina original. Las membranas están, además, formadas por gránulos con morfología esférica y con un diámetro de alrededor de 2-5  $\mu\text{m}$ , los cuales están unidos entre sí formando una superficie homogénea sin la aparente formación de poros ni cracks.

Por otra parte, en la Figura 4.29 se puede observar el difractograma de rayos X tanto del soporte de alúmina original, así como de la membrana de paladio depositada sobre alúmina (M1). Los difractogramas obtenidos muestran la presencia de los picos característicos tanto del Pd [140] como de  $\alpha$ -alúmina [141], corroborando la presencia de un *film* altamente cristalino de paladio depositado sobre el soporte tubular de alúmina.



**Figura 4.29.** Difractograma de rayos X de (a) soporte de alúmina y (b) membrana de paladio depositada sobre la alúmina (M1). Los símbolos  $\Delta$  y  $\nabla$  corresponden a la fase cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Pd, respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en los dos espectros, alrededor de  $20^\circ$   $2\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas.

#### 4.4.1.2 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1 sobre soportes tubulares de alúmina

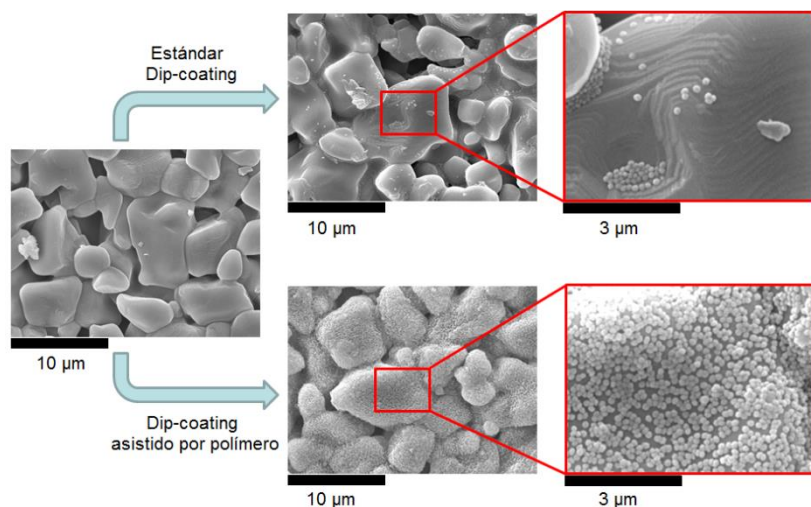
Para la preparación de las membranas bifuncionales, se tuvo que desarrollar una nueva metodología para la efectiva deposición de membranas zeolíticas sobre *films* metálicos ante la ausencia de referencias válidas en la bibliografía actual. En este sentido, Valtchev y col. [142] explicaron que la dificultad para depositar membranas de zeolita sobre superficies metálicas se debía principalmente a la baja tensión superficial de los metales puros y sus aleaciones, por lo que era importante encontrar una metodología idónea que nos permitiera superar este inconveniente.

Es importante remarcar que la efectividad de la deposición de cristales de zeolita sobre superficies cerámicas o metálicas depende en gran medida de la reactividad de la superficie del soporte, de las condiciones de preparación de la zeolita [143] y de la posición del soporte en el interior de la vasija donde se va a llevar a cabo el proceso de deposición. Todos estos factores pueden influir en el proceso de formación de la membrana, así como en el tamaño de los cristales que la componen y en su espesor.

Las primeras pruebas fueron llevadas a cabo empleando la zeolita pura sílice silicalita-1 (Sil-1) como cristales de siembra o *seeds*, estudiándose la deposición de la zeolita sobre alúmina, tanto con la técnica de *dip-coating* estándar (M2, Tabla 4.2) como la de *dip-coating* asistida por polímero (M3, Tabla 4.2), descritas en la parte experimental. Los resultados obtenidos con esta zeolita son fácilmente extrapolables al caso de la zeolita titanio silicalita-1 (TS-1), teniendo en cuenta la similitud entre ambos materiales, los cuales presentan la

misma estructura tridimensional y cuya principal diferencia radica en que la zeolita TS-1 presenta titanio en coordinación tetraédrica en su entramado estructural.

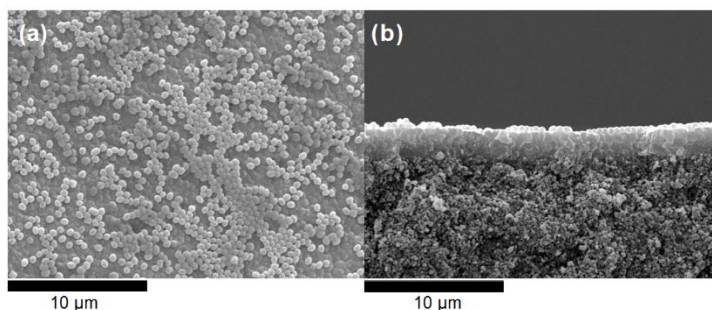
En la Figura 4.30 se puede observar el efecto del uso del polímero catiónico PDADMAC en la deposición de Sil-1 sobre alúmina (M2 y M3, Tabla 4.2).



**Figura 4.30.** Imágenes SEM de cristales de Sil-1 depositados sobre alúmina mediante la técnica de *dip-coating* (M2 y M3).

Como se puede apreciar en las imágenes, el procedimiento de *dip-coating* asistido por polímero (M3) da lugar a un recubrimiento muy superior al estándar (M2), por lo que resulta un interesante punto de partida para la efectiva deposición de *seeds* de TS-1 sobre alúmina.

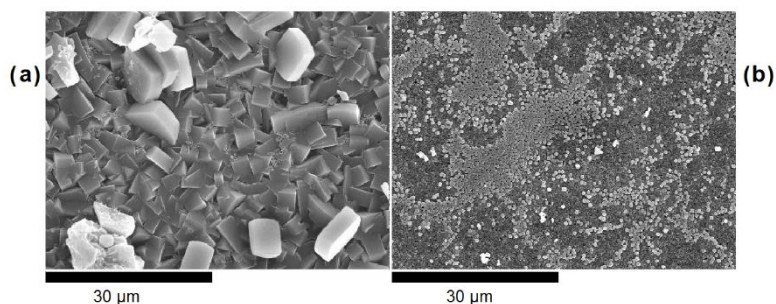
A continuación, considerando estos resultados, se llevó a cabo la deposición de TS-1 sobre el soporte de alúmina. De esta manera, se ha empleado el método de *dip-coating* asistido por polímero para depositar cristales de TS-1 preparados mediante un proceso de síntesis micelar. Seguidamente, el soporte sembrado se sometió a condiciones de crecimiento secundario (*secondary growth*), es decir, el soporte se colocó en un reactor y se puso en contacto con gel de síntesis de TS-1, en condiciones de síntesis hidrotermal y presión autógena. En este último caso, se ha empleado la síntesis micelar para la obtención del gel de síntesis durante el crecimiento secundario (M4, Tabla 4.2). Los resultados obtenidos a través de microscopía SEM se pueden observar en la Figura 4.31.



**Figura 4.31.** Imágenes SEM de una membrana de TS-1 preparada mediante *dip-coating* asistido por polímero y crecimiento secundario micelar sobre un soporte de alúmina porosa (M4): (a) Vista superior, (b) vista de perfil.

Como puede apreciarse, la síntesis de una membrana de TS-1 mediante dos pasos (*dip-coating* asistido por polímero y crecimiento secundario) sobre alúmina da lugar a una membrana densa TS-1 sin roturas ni defectos aparentes. En la imagen A se puede observar la presencia de cristales de TS-1 depositados en forma de capas, mientras que en la imagen B se muestra una imagen de perfil de la membrana densa de TS-1 (M4, Tabla 4.2), resultando muy homogénea y de aproximadamente 2.1 µm de espesor.

Por otra parte, a modo de prueba de concepto, también se procedió a la síntesis directa de la membrana de TS-1 sobre el soporte de alúmina, sin que se hayan depositado previamente cristales de TS-1 (*seeds*) mediante *dip-coating* asistido por polímero. En este caso, se ha estudiado tanto la preparación directa de la membrana de TS-1 mediante la síntesis de TS-1 estándar, como empleando la síntesis de TS-1 a través de la ruta micelar (M5 y M6 en Tabla 4.2, respectivamente). Las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM se pueden comparar en la Figura 4.32.



**Figura 4.32.** Imágenes SEM de una membrana de TS-1 preparada mediante síntesis directa de la membrana sobre alúmina, empleando: (a) Síntesis de TS-1 estándar, vista superior (M5), (b) síntesis de TS-1 micelar, vista superior (M6).

Como se puede apreciar, la metodología de síntesis de TS-1 tiene un efecto crucial en la síntesis *in-situ* de una membrana zeolítica sobre alúmina sin haber depositado previamente cristales de siembra. Así, la síntesis llevada a cabo mediante la metodología micelar (M6) no es capaz de generar una membrana densa de TS-1, observándose solo la presencia de cristales diseminados sobre la superficie del soporte poroso, con un tamaño en torno a 600-700 nm. Por otra parte, la síntesis *in-situ* llevada a cabo mediante la metodología estándar (M5) generó una membrana densa de TS-1, aunque formada por cristales muy grandes, con un tamaño de varias micras e intercrecidos entre sí.

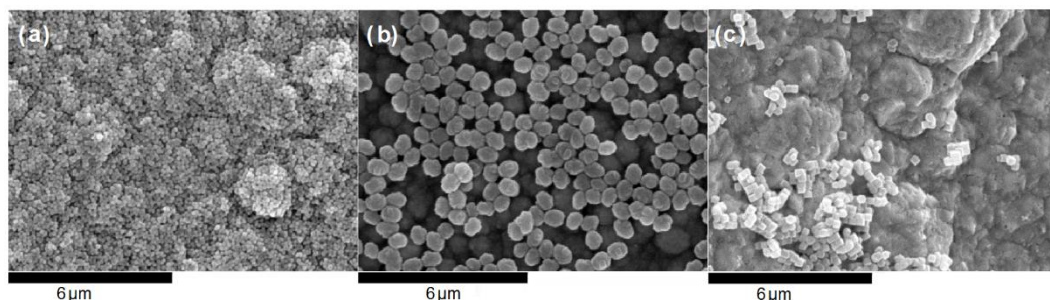
Los resultados obtenidos muestran, por tanto, que el método de síntesis más recomendable sería aquel en el que se emplea la técnica de *dip-coating* asistido por polímero, en lugar del *dip-coating* estándar, realizando un proceso de sembrado previo (*seeding*) seguido por una etapa de crecimiento secundario (*secondary growth*). Esta ruta de preparación sería, en principio, óptima para la síntesis de membranas zeolíticas sobre membranas densas de paladio.

#### **4.4.1.3 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1 sobre *films* metálicos**

Teniendo en cuenta estos resultados, se llevaron a cabo pruebas para la deposición de membranas de zeolita sobre películas densas de paladio. Sin embargo, tal como ya hemos comentado anteriormente, la deposición de membranas de zeolita sobre superficies metálicas es especialmente complicada debido a la baja tensión superficial de los metales [142], por lo que la técnica de *dip-coating* asistido por polímero puede resultar la más adecuada, ya que el polímero catiónico revierte la carga superficial de la superficie metálica, aumentando la interacción entre la zeolita y el soporte [129].

##### **4.4.1.3.1 – *Seeding* por *dip-coating*. Efecto de la presencia de polímero catiónico**

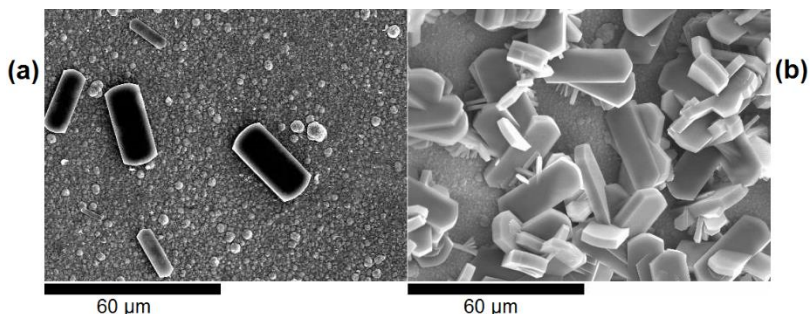
En primer lugar se llevó a cabo una prueba comparativa de deposición de Sil-1 (M7) y de TS-1 (M8A y M8B) mediante *dip-coating* asistido por polímero sobre un *film* de paladio, tal y como se ha hecho anteriormente en el caso de la deposición directa sobre soportes de alúmina (Figura 4.33).



**Figura 4.33.** Imágenes SEM de la deposición de cristales sobre *film* de Pd mediante *dip-coating* asistido por polímero: (a) Cristales de silicalita-1 depositados empleando PDADMAC (M7), (b) cristales de TS-1 depositados empleando PEI (M8A), (c) cristales de TS-1 depositados mediante PDADMAC (M8B).

Como se puede observar en las imágenes SEM, la deposición de cristales de Sil-1 mediante *dip-coating* asistido por polímero (Figura 4.33A) resulta más efectiva que la deposición de los cristales de TS-1 por la misma técnica (Figura 4.33B y C). El motivo más lógico radica en el tamaño de cristal, ya que al ser mucho menor en la zeolita Sil-1 se deposita mejor sobre el *film* de paladio. Por otra parte, en las micrografías B y C se puede apreciar la diferencia entre el empleo de PEI o PDADMAC para depositar nanocristales de TS-1 sobre un *film* de paladio. En concreto, la deposición de TS-1 mediante PEI resulta más homogénea y uniforme, mientras que con PDADMAC se observan zonas que no muestran la presencia de cristales zeolíticos, por lo que el primer polímero sería más adecuado para la obtención de un sembrado homogéneo. Los resultados muestran también que mediante el empleo de PEI como polímero catiónico es posible depositar un gran número de cristales sobre el *film* metálico, siendo un buen punto de partida para aplicar, a continuación, la metodología de crecimiento secundario.

Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis *in-situ* de la membrana de zeolita TS-1 sobre la membrana de paladio, empleando la metodología estándar sin efectuar la etapa de *seeding* previa (M9), siendo ésta una metodología que había mostrado un recubrimiento muy eficiente sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (M5). Los resultados obtenidos por microscopía se pueden observar en la Figura 4.34, detectándose la presencia de dos zonas claramente diferenciadas.

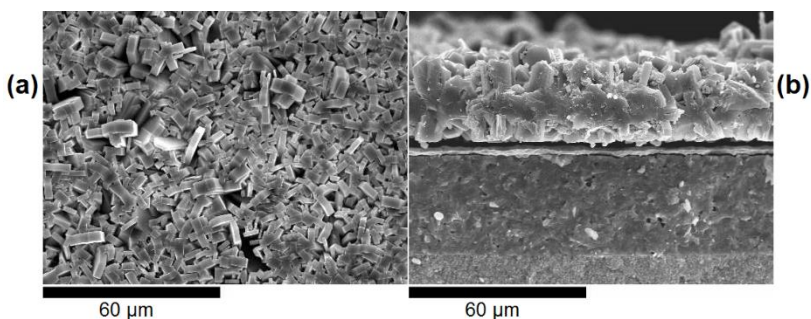


**Figura 4.34.** Imágenes SEM de la síntesis *in-situ* de TS-1 mediante la metodología estándar sobre un *film* de Pd (M9). (a) Zona sin cristales, vista superior, (b) zona con cristales, vista superior.

En este caso, la deposición de la membrana mediante síntesis *in-situ* empleando el método estándar de formación de membrana de TS-1 resulta muy heterogénea, siendo posible apreciar zonas con y sin cristales por simple observación macroscópica. Además, es destacable que aunque existen zonas en las que, efectivamente, se observa la presencia de cristales, estos no están intercrecidos, por lo que no dan lugar a una membrana densa. Por lo tanto, esta metodología sin sembrado previo de zeolita nanocristalina no permite la deposición efectiva de una membrana densa de TS-1 sobre un *film* de paladio.

#### 4.4.1.3.2 – Influencia de la etapa de crecimiento secundario (*secondary growth*)

Para completar el estudio, también se llevó a cabo la deposición de membranas de TS-1 sobre *films* de paladio mediante la técnica de *dip-coating* asistido por polímero y posterior crecimiento secundario. En concreto, las pruebas iniciales con esta metodología se realizaron usando la síntesis estándar de TS-1 para el crecimiento secundario (Tabla 4.2, M10). Los resultados obtenidos por microscopía SEM se muestran en la Figura 4.35.

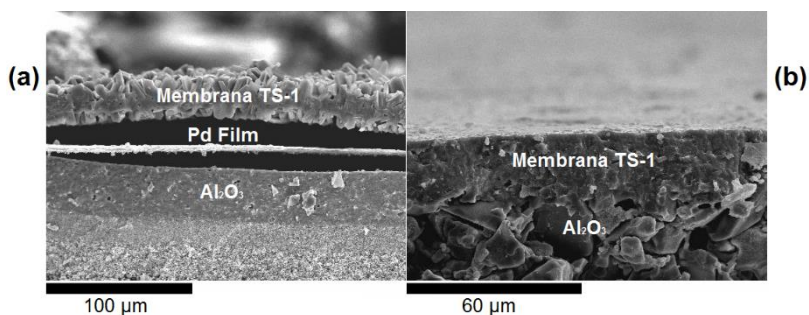


**Figura 4.35.** Imágenes SEM de la síntesis de membrana de TS-1 mediante *dip-coating* asistido por polímero seguido de crecimiento secundario con el procedimiento de síntesis de TS-1 estándar (M10). (a) Vista superior, (b) vista de perfil.



Como puede apreciarse, este procedimiento de síntesis ha permitido la deposición de una membrana de TS-1 sobre el *film* de paladio que resulta altamente homogénea y en la que los cristales están completamente intercrecidos. Sin embargo, es importante remarcar que este procedimiento de síntesis ha generado una membrana zeolítica de entre 25-30  $\mu\text{m}$  de espesor, mientras que el *film* de paladio presenta un espesor de  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Esto puede ser una desventaja importante, ya que una membrana de este espesor ofrecerá mucha resistencia al flujo, siendo conveniente depositar una membrana zeolítica más fina. También, destaca la presencia de zeolita debajo del *film* metálico, ocupando los intersticios entre las partículas más finas del soporte de alúmina, demostrando el crecimiento no controlado de TS-1 mediante esta metodología de síntesis.

Además, las imágenes SEM obtenidas de la membrana M10 muestran que la fase zeolítica parece estar separada del *film* de paladio en algunas zonas. Este comportamiento puede ser atribuido a la manipulación de la membrana para llevar a cabo la caracterización por SEM, aunque durante la inspección de la muestra también se observaron áreas en las que la separación de la membrana zeolítica y del *film* metálico era más acusada. Por otra parte, aunque el soporte de alúmina fue envuelto en *parafilm* antes del *seeding* mediante *dip-coating* asistido por polímero, en las micrografías también se puede observar la presencia de una membrana de TS-1 más fina en la parte externa del soporte de alúmina (Figura 4.36).



**Figura 4.36.** Imágenes de SEM de la síntesis de la membrana M10. (a) Vista de perfil, (b) vista de perfil, parte externa

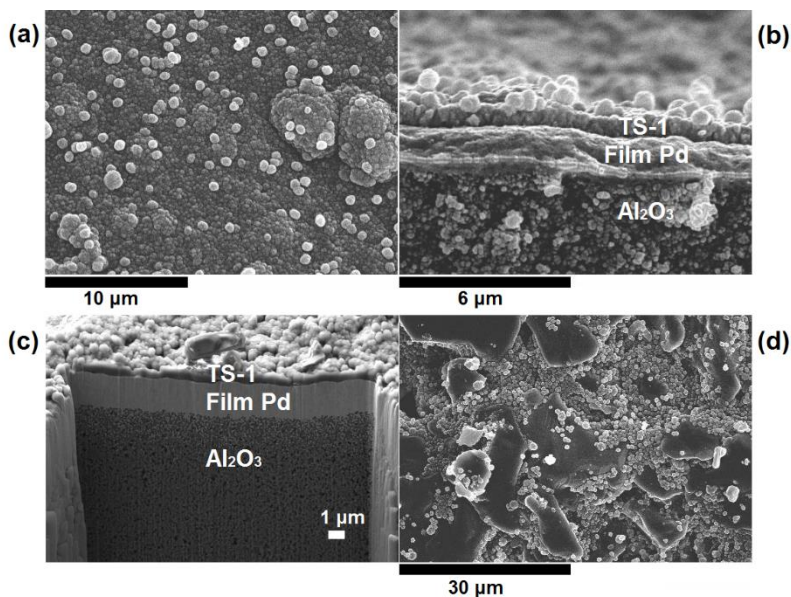
Específicamente, en la imagen A de la Figura 4.36, se observa una clara separación entre el soporte, el *film* de paladio y la membrana de TS-1, sugiriendo una baja estabilidad de la membrana bifuncional. Además, en la imagen B, también se aprecia la presencia de una membrana de TS-1 en la parte externa del soporte. En este sentido, durante esta tesis hemos trabajado empleando membranas de alúmina anisotrópicas en las que los tamaños de poro de la parte externa e interna son diferentes, con el objetivo de aumentar el flujo a



través de la membrana, por lo que la deposición de la membrana de TS-1 en las dos partes del soporte sería contraproducente.

Por todo ello, este tipo de metodología para la síntesis y deposición de membranas zeolíticas sobre *films* de paladio no resultaría la más adecuada para sintetizar sistemas catalíticos bifuncionales estables y resistentes mecánicamente.

Como alternativa, se llevó a cabo el crecimiento secundario de la TS-1 empleando el procedimiento de síntesis micelar (M11), el cual se mostró como un método viable para la formación de membranas homogéneas de TS-1 (M4). En este sentido, si observamos la Figura 4.32 en la que se llevaron a cabo pruebas de síntesis *in-situ* de TS-1 sobre alúmina mediante las dos metodologías de síntesis de TS-1, se aprecia que los cristales de la TS-1 micelar resultan más pequeños que la estándar. Por ello, se han realizado pruebas para el crecimiento secundario de este gel de síntesis que podría dar lugar a cristales más pequeños y, por lo tanto, a una membrana de TS-1 más fina. Los resultados obtenidos por microscopía SEM se muestran en la Figura 4.37.

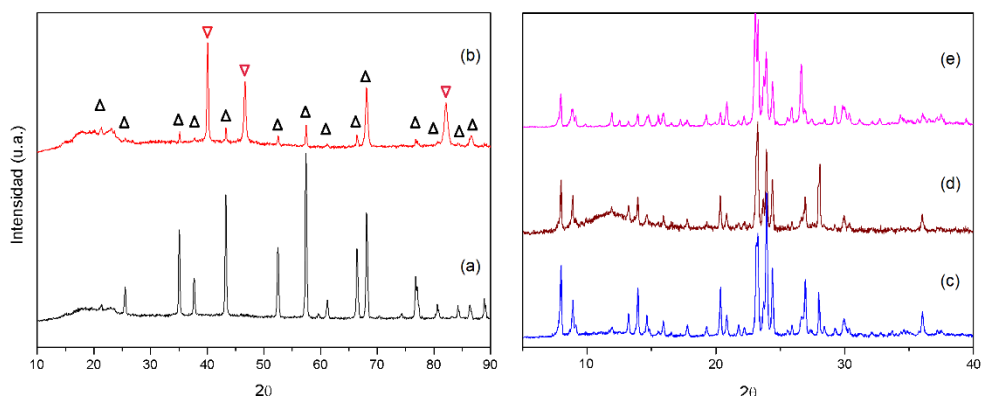


**Figura 4.37.** Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M11. (a) Vista superior, (b) vista de perfil, (c) imagen de FIB-SEM, vista de perfil, (d) vista superior, parte externa.

Como se puede observar, el empleo del gel de síntesis de TS-1 micelar, para llevar a cabo el crecimiento secundario, dio lugar a una membrana de TS-1 perfectamente

intercrecida con un espesor de entre 500 y 800 nm, no observándose la presencia de defectos, estando además fuertemente unida al *film* de paladio (Figura 4.37, imágenes A y B). Por otra parte, la imagen obtenida mediante FIB-SEM (imagen C) confirma la presencia de una membrana de TS-1 de aproximadamente 700 nm de espesor, firmemente depositada sobre un *film* de paladio de 2  $\mu\text{m}$  de espesor. Es importante remarcar que el estudio de la parte externa de la membrana confirmó que, aunque aparecen nano-cristales aislados de TS-1 depositados sobre la alúmina, éstos no forman una membrana densa y continua, no suponiendo su presencia una resistencia elevada al flujo a través de la membrana.

Por otra parte, una vez sintetizada la membrana zeolítica es importante confirmar que la fase cristalina de la zeolita se corresponde con la de la TS-1, además de comprobar que la deposición de la zeolita no modifica la fase cristalina del *film* de paladio. Los difractogramas analizados se muestran en la Figura 4.38.

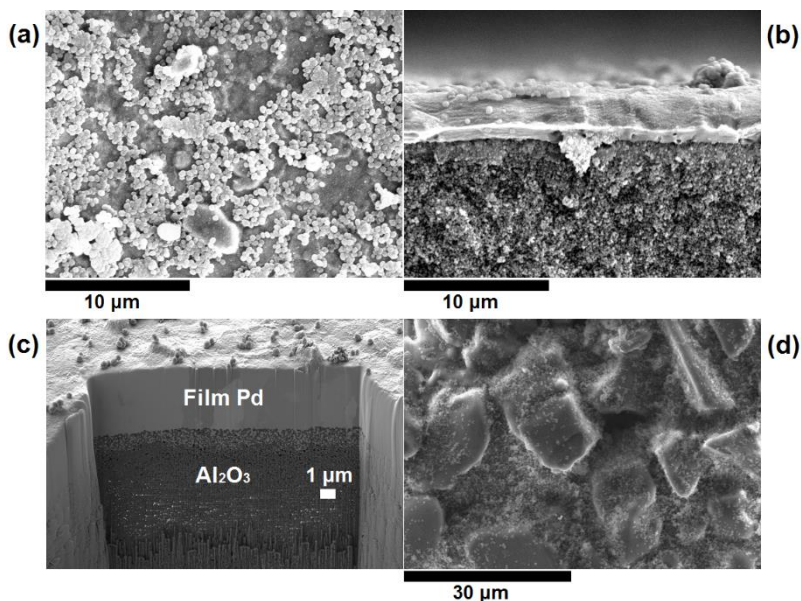


**Figura 4.38.** Difractogramas de rayos X de (a) soporte de alúmina, (b) membrana M11, (c) zeolita separada físicamente de la membrana M11, (d) membrana M10 y (e) material de referencia tipo MFI. Los símbolos  $\Delta$  y  $\nabla$  corresponden a la fase cristalina de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Pd, respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en el espectros (a), (b) y (d), alrededor de  $20^\circ 2\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas.

El difractograma de RX obtenido de la membrana M11 confirma la presencia de las señales de difracción correspondientes a Pd y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no observándose los picos correspondientes a la TS-1 (difractogramas A y B). Este comportamiento podría deberse al bajo contenido de TS-1 depositado sobre el paladio, favoreciendo que las intensas señales de difracción del Pd y de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impidan la observación de la fase zeolítica TS-1. Teniendo esto en cuenta, la lámina de TS-1 superficial de la membrana M11 se separó físicamente del sistema (difractograma C), confirmándose con claridad la presencia de la fase cristalina TS-1. El difractograma de la membrana M10 muestra los picos de difracción de la zeolita TS-1, obteniéndose sin la necesidad de separar físicamente la zeolita del sistema, debido al mayor

espesor de la membrana zeolítica (25-30  $\mu\text{m}$ , difractograma D). Estos resultados confirman la correcta cristalización tanto del paladio como de la TS-1 en forma de láminas finas y homogéneas depositadas en el soporte tubular de alúmina, permitiendo obtener una membrana bifuncional preparada mediante la deposición consecutiva de una membrana de zeolita directamente sobre un *film* de paladio.

Además, estos resultados han demostrado la importancia del empleo de un polímero catiónico en el proceso de deposición, con el fin aumentar la interacción entre la zeolita y el soporte mediante el cambio de la carga superficial del paladio. Teniendo esto en cuenta, también hemos estudiado la posibilidad de depositar una membrana de TS-1 sobre el *film* de paladio mediante la activación del soporte con el polímero catiónico, en ausencia de cristales de siembra de TS-1, lo que denominamos *síntesis in-situ asistida por polímero* (M12). Con este método, podremos estudiar si la presencia del polímero por si sola es suficiente para promover el crecimiento de la membrana zeolítica sobre el *film* metálico. Para ello, se preparó una disolución del polímero PEI y se empleó para la activación del soporte de alúmina con el *film* de paladio. A continuación, el soporte recubierto del polímero se sometió a las condiciones adecuadas para el crecimiento *in-situ* de TS-1 mediante el método micelar, obteniendo la membrana M12. Los resultados obtenidos por microscopía SEM se muestran en la Figura 4.39.



**Figura 4.39.** Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M12. (a) Vista superior, (b) vista de perfil, (c) imagen de FIB-SEM, vista de perfil, (d) vista superior, parte externa.

Como se aprecia en las imágenes, aunque es cierto que sí que se han depositado una gran cantidad de cristales mediante esta metodología, demostrando el efecto beneficioso del empleo del polímero catiónico, no se observa la formación de una membrana densa de zeolita sobre la superficie del paladio. Además, en la imagen D, correspondiente a la parte externa de la membrana, se observa una cantidad mayor de cristales, a pesar de que no ha estado en contacto con el polímero catiónico.

En definitiva, podemos concluir que la mejor metodología para la deposición de una membrana densa de titanio silicalita-1 (TS-1) sobre un *film* de paladio consiste en el empleo de la técnica de *dip-coating* asistido por polímero para depositar los *seeds* de TS-1, seguido de crecimiento secundario, empleando la metodología micelar (M11, Tabla 4.2).

Por lo tanto, esta ruta optimizada de síntesis desarrollada por primera vez durante la presente tesis permite la deposición efectiva de una membrana zeolítica directamente sobre un *film* de paladio, obteniendo una membrana bifuncional que puede tener múltiples aplicaciones, tanto en reacciones catalíticas como en procesos para la separación de gases.

#### 4.4.2 – Propiedades de permeación

Una vez estudiado el procedimiento más adecuado para la preparación de membranas bifuncionales, es importante llevar a cabo un estudio de las propiedades de permeación de este nuevo tipo de membranas *composite*.

Estas membranas bifuncionales resultan especialmente interesantes teniendo en cuenta sus propiedades tanto para la permeación como para la llevar a cabo reacciones catalíticas. En concreto, como ya hemos comentado, los *films* de paladio denso son conocidos no sólo por su excelente selectividad para la difusión de  $H_2$ , sino también por su actividad catalítica para la producción de  $H_2O_2$  [76, 144]. Por su parte, la deposición de una membrana zeolítica sobre el *film* de paladio permitiría llevar a cabo reacciones de oxidación selectiva con el  $H_2O_2$  formada *in-situ* [97, 145], evitando el contacto directo del *film* de paladio con otros compuestos presentes que pudieran contaminarlo [121, 122]. Sin embargo, aunque existen en bibliografía numerosos estudios donde se analiza la permeación de gases a través de membranas metálicas, apenas hay ejemplos en bibliografía donde se depositen membranas zeolíticas sobre membranas o *films* metálicos, por lo que los datos de permeación en este tipo de membranas bifuncionales son muy escasos [122].

La Tabla 4.3 recoge algunos resultados de permeación de  $H_2$  presentes en bibliografía obtenidos mediante el empleo de membranas de paladio denso, en condiciones similares a las estudiadas en esta tesis. Aun así, es importante tener en cuenta que tanto los distintos parámetros implicados en la preparación de las membranas (método de preparación, espesor, soporte...), como las condiciones de operación (temperatura, presión, presiones parciales...) dificultan en gran manera la realización de una comparación rigurosa, pues

estos parámetros afectan en gran medida a los resultados obtenidos. La Tabla 4.3 muestra también resultados de permeación obtenidos con membranas composite que presentan un material intermedio entre el paladio y el soporte (Entradas 10 y 11), así como los resultados obtenidos por Yu y col. [122] mediante el empleo de un sistema similar al nuestro (Entrada 12).

**Tabla 4.3.** Ejemplos de las propiedades de permeación descritas de diferentes membranas *composite* preparadas por *electroless-plating* presentes en bibliografía

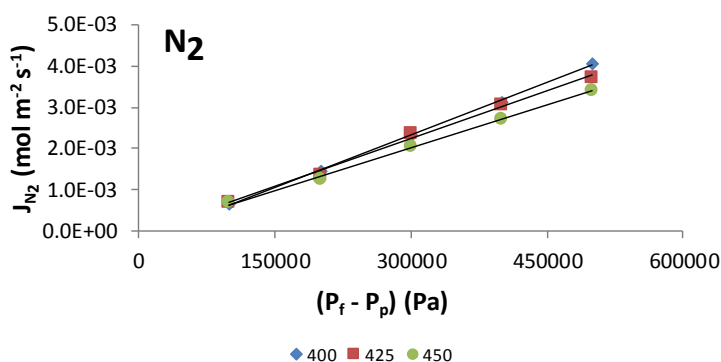
Entrada	Tipo Membrana	Espesor (μm)	T <sup>a</sup> (°C)	ΔP <sup>b</sup> (kPa)	$J_{H_2}$ <sup>c</sup> (mol/m <sup>2</sup> ·s)	$F_{H_2}$ <sup>d</sup> (mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa)	Ref.
1	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-2	400	150	$4.92 \cdot 10^{-3}$	$3.54 \cdot 10^{-8}$	[146]
2	Pd-Ag/ZrO <sub>2</sub> <sup>e</sup>	1	400	100	0.8	$8 \cdot 10^{-6}$	[116]
3	Pd-Ag/ZrO <sub>2</sub> <sup>e</sup>	1	400	100	< 0.2 <sup>f</sup>	< $2 \cdot 10^{-6}$ <sup>f</sup>	[116]
4	Pd/α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	450	100	0.24	$2.4 \cdot 10^{-6}$	[147]
5	Pd/Sil-1/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g</sup>	5	500	100	0.178	$1.78 \cdot 10^{-6}$	[148]
6	Pd/PSS <sup>h</sup>	6	400	100	$5.84 \cdot 10^{-2}$	$5.84 \cdot 10^{-7}$	[149]
7	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-3	430	100	0.129	$1.27 \cdot 10^{-6}$	[150]
8	Pd/α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	300	300	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-7}$	[151]
9	Pd/α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	400	100	0.233	$2.33 \cdot 10^{-6}$	[152]
10	Pd/SiO <sub>2</sub> /PSS	6	450	50	0.133	$1.9 \cdot 10^{-3}$ <sup>i</sup>	[153]
11	Pd/NaA/PSS	19	450	50	$7.9 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$ <sup>i</sup>	[154]
12	SOD/Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/1 <sup>j</sup>	400	100	$5.925 \cdot 10^{-2}$	$5.925 \cdot 10^{-7}$	[122]

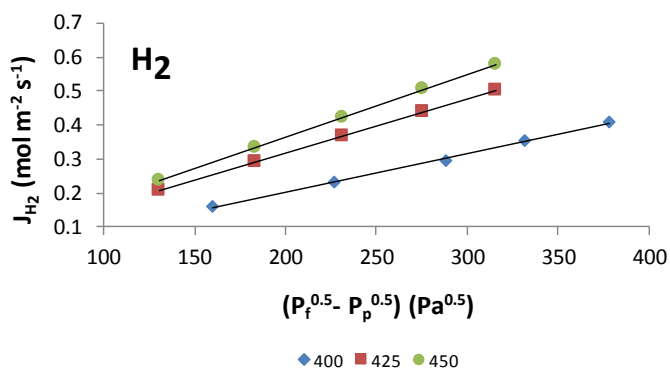
Todas las membranas mostradas en la tabla fueron obtenidas, a no ser que se indique lo contrario, mediante la metodología de electroless plating. Todas las medidas de permeación, a no ser que se indique lo contrario, fueron obtenidas mediante el empleo de H<sub>2</sub> puro. (a) Temperatura, (b) diferencia de presión transmembrana, (c) flujo de H<sub>2</sub>, (d) permeación de H<sub>2</sub>, (e) membrana obtenida mediante deposición física de vapor combinada con electroless plating, (f) valores estimados a partir de las gráficas de la citada referencia, (g) membrana obtenida mediante la deposición de una membrana zeolítica intermedia entre la alúmina y el paladio, (h) PSS: Acero inoxidable (Porous stainless steal), (i) mol/m<sup>2</sup>·s·Pa<sup>0.5</sup>, (j) Espesor del paladio y la zeolita.

Una vez conocidos los rangos de permeación obtenidos comúnmente con este tipo de membranas, preparamos una membrana composite mediante la deposición de un *film* de paladio sobre un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (membrana M1, poro pequeño interno, apartado 4.3.2.1) y evaluamos sus propiedades de permeación, comparándola con las propiedades de otras membranas presentes en bibliografía. A continuación, depositamos una membrana zeolítica TS-1 para obtener la membrana bifuncional Pd@TS-1 (membrana M11, poro pequeño interno, apartado 4.3.2.5), evaluando también sus propiedades.

Las medidas de permeación con la membrana composite de paladio M1 se realizaron mediante el empleo de gases puros ( $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ ), siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental (Apartado 4.3.2.6.1). En este punto hay que tener en cuenta que la presencia de mezclas de gases puede provocar una menor difusión de  $\text{H}_2$  a través de la estructura del paladio (Tabla 4.3, entradas 2 y 3), por lo que resulta importante comparar nuestros resultados con aquellos presentes en bibliografía que también usen gases puros.

Además, como ya se ha comentado anteriormente, las membranas de paladio densas no deben ser permeables al  $\text{N}_2$ , por lo que el uso de gases puros no sólo nos permite evaluar la permeación de  $\text{H}_2$ , sino que también permite conocer la existencia de defectos y cracks en el *film* de paladio, ya que el  $\text{N}_2$  solamente puede permear por éstos. En la Figura 4.40 se pueden observar los resultados obtenidos para la permeación de  $\text{N}_2$  y de  $\text{H}_2$  a través de la membrana densa de paladio (M1).





**Figura 4.40.** Flujos de  $N_2$  e  $H_2$  en la membrana densa de paladio (M1) en función de la diferencia de presión transmembrana a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos muestran que la permeación de  $N_2$  es muy baja y directamente proporcional a  $\Delta P$ , lo que nos permite predecir que la membrana no tiene defectos importantes. Además, esta hipótesis se confirma observando que el flujo de  $H_2$  es directamente proporcional a  $\Delta P^{0.5}$ , lo que corresponde a la ley de Sievert para membranas sin defectos [42], indicando también que el paso limitante de la velocidad en la permeación de  $H_2$  es la difusión a través de la estructura de paladio [41, 155] (Ecuación 4.17)

$$J_{H_2} = F^{0.5}(P_{f,H_2}^{0.5} - P_{p,H_2}^{0.5}) \text{ (Ecuación 4.17)}$$

donde  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $F$  es la permeación, mientras que  $p_{f,H_2}$  y  $p_{p,H_2}$  representan la presión en el lado del retenido y del permeado, respectivamente.

Adicionalmente, la calidad de la membrana también puede evaluarse mediante el cálculo de la permselectividad así como la energía de activación. En concreto, la permselectividad consiste en la selectividad de la membrana para la separación de  $H_2$  respecto a otros gases, como el  $N_2$ . Para ello, hacemos uso del coeficiente de separación ( $S_c$ ), el cual estima la eficiencia de separación de una membrana, como se muestra en la Ecuación 4.18.

$$S_c = \frac{[H_2]_p/[N_2]_p}{[H_2]_f/[N_2]_f} \text{ (Ecuación 4.18)}$$

donde  $[H_2]$  y  $[N_2]$  son las concentraciones expresadas en porcentaje de volumen en el permeado ( $p$ ) y en el lado de la alimentación ( $f$ ).

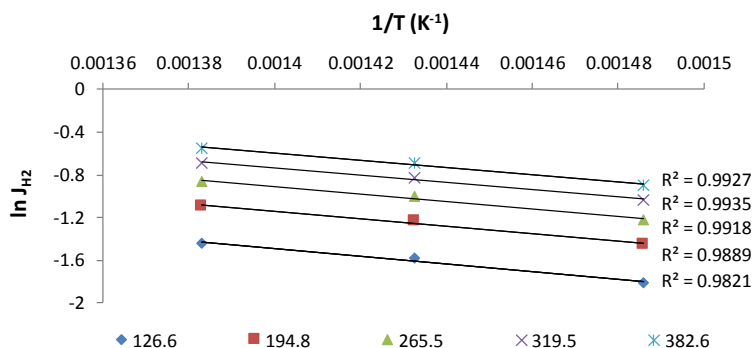
Mediante el empleo de esta ecuación, aunque un *film* de paladio ideal tiene un valor de  $S_c = \infty$ , las membranas densas de paladio se consideran libres de defectos importantes para valores de  $S_c$  que se encuentran entre 150-200 [156]. Para ello, alimentamos una mezcla de gases de composición 20%  $N_2$  y 80%  $H_2$ , tal como se describe en la parte experimental, obteniendo el valor de 160 para la membrana de paladio denso M1.

Por último, también calculamos la energía de activación, pues nos permite determinar el mecanismo de transporte a través de la membrana. Como hemos comentado con anterioridad, las membranas de paladio con una energía de activación  $\leq 30$  kJ/mol se corresponden con el mecanismo en el que la difusión de  $H_2$  a través del paladio es la etapa limitante de la velocidad, mientras que aquellas que muestran un valor entre 50-150 kJ/mol indican que la etapa limitante se corresponde con la adsorción y/o desorción de  $H_2$  en la superficie del paladio.

Los resultados obtenidos para el flujo de  $H_2$  ( $J_{H_2}$ ) (Tabla 4.4) muestran valores similares a los de la bibliografía (Tabla 4.3), tanto en el flujo como en la permeación de  $H_2$  ( $F_{H_2}$ ) [157-159]. Los valores de la energía de activación (Figura 4.41) están también en el rango de valores esperado, confirmando que la difusión de  $H_2$  a través del paladio es la etapa limitante de la velocidad. Además, se observa que la energía de activación disminuye ligeramente a medida que aumenta la presión transmembrana, en consonancia con los resultados presentes en bibliografía [160].

Por lo tanto, los tests de permeación han confirmado la síntesis efectiva de una membrana *composite* preparada mediante la deposición de un *film* de paladio de  $\sim 2\mu m$  de espesor sobre alúmina mediante el método de *electroless plating*, en la que el paso limitante de la velocidad en la permeación de  $H_2$  es la difusión de éste a través de la estructura de la membrana.





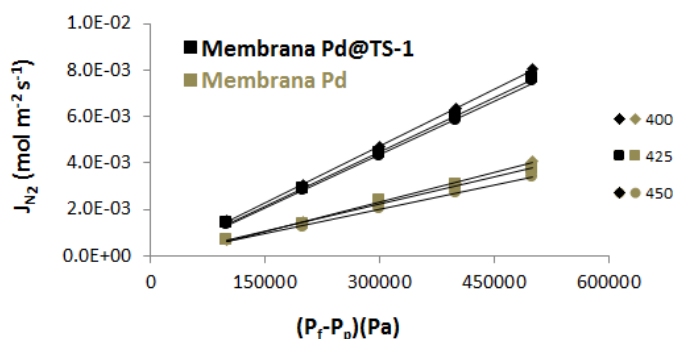
**Figura 4.41.** Representación del logaritmo neperiano del flujo de H<sub>2</sub> frente a la inversa de la temperatura a distintas diferencias de presión transmembrana (en kPa) para el cálculo de la energía de activación de la membrana M1.

**Tabla 4.4.** Flujo de H<sub>2</sub> y Ea de la membrana de paladio M1 para diferentes ΔP y temperaturas.

(P <sub>f</sub> -P <sub>p</sub> ) <sup>a</sup> (kPa)	(P <sub>f</sub> <sup>0.5</sup> -P <sub>p</sub> <sup>0.5</sup> ) <sup>a</sup> (Pa <sup>0.5</sup> )	J <sub>H2</sub> <sup>b</sup> (mol/m <sup>2</sup> ·s)			E <sub>a</sub> <sup>c</sup> (kJ/mol)
		400°C <sup>d</sup>	425°C	450°C	
100	131.0	0.162	0.206	0.237	30.6
150	183.8	0.233	0.291	0.335	29.7
200	231.5	0.294	0.365	0.423	29.4
250	275.4	0.355	0.436	0.504	28.4
300	318.2	0.409	0.501	0.575	27.6

(a) Diferencia de presión transmembrana, (b) flujo de H<sub>2</sub>, (c) energía de activación, (d) presión transmembrana a 400°C ligeramente superior a los otros dos casos. Este cambio en la presión fue tenido en cuenta para el cálculo de J<sub>H2</sub><sup>400°C</sup>.

Teniendo en cuenta estos resultados, el siguiente paso fue la deposición de una membrana de TS-1 sobre la membrana de paladio, siguiendo el procedimiento de síntesis micelar. Este proceso ha demostrado ser efectivo para la deposición de membranas zeolíticas sobre *films* de paladio, pero es importante comprobar que la incorporación de la fase zeolítica no tiene un efecto negativo en las propiedades de permeación de la membrana *composite*, siendo repetidos los experimentos previos de permeación de N<sub>2</sub> para el caso de la membrana M11 (Figura 4.42).

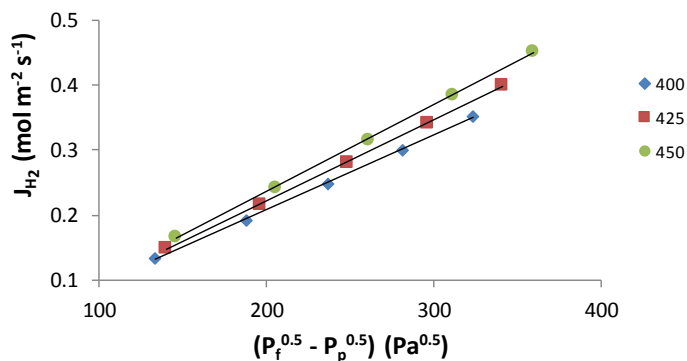


**Figura 4.42.** Permeación de  $N_2$  en función de la diferencia de presión transmembrana para la membrana de paladio (M1) y para la membrana de paladio tras la deposición de la fase zeolítica (M11) a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos muestran que la deposición de TS-1 da lugar a un ligero incremento en la permeación de  $N_2$  a través de la membrana. No obstante, la permeación de  $N_2$  sigue siendo muy baja para ambas membranas y el flujo directamente proporcional a  $\Delta P$ . Aun así, es importante tener en cuenta que la existencia de un pequeño poro no sólo permite el paso de  $N_2$ , sino que de igual manera también permite el paso de  $H_2$ . Es por ello que en los tests de permeación se tuvo en cuenta el flujo de  $N_2$  detectado para calcular el flujo de  $H_2$  que difunde a través de la membrana a través de defectos, descontándose al valor inicial del flujo total de  $H_2$ . De esta forma, todos los parámetros que describen las propiedades de permeación de  $H_2$ , mostrados en las Tablas 4.4 y 4.5, han sido calculados únicamente con el flujo de  $H_2$  que permea mediante el mecanismo de disolución-difusión.

El modelo planteado por Guazzone y col. [43], explicado previamente en la introducción del presente capítulo (Ecuación 4.12), permite comparar los resultados de permeación de ambas membranas, ya que tiene en cuenta las posibles contribuciones de difusión tipo *Knudsen* o de tipo *Poiseuille* en la permeación de  $H_2$  (Sección 4.1.2, ver ecuación 4.12). Los resultados obtenidos aplicando esta ecuación mostraron la obtención de valores semejantes de permeación en ambas membranas [110], indicando que la permeabilidad de  $N_2$  no afecta de forma significativa a la permeación de  $H_2$ .

Una vez corroborada la ausencia de defectos importantes en la membrana bifuncional, representamos el flujo de  $H_2$ , observando que éste es directamente proporcional a  $\Delta P^{0.5}$ , lo que confirma la ausencia de defectos. En la Figura 4.43 se muestra la permeación de  $H_2$  obtenida con la membrana bifuncional M11.

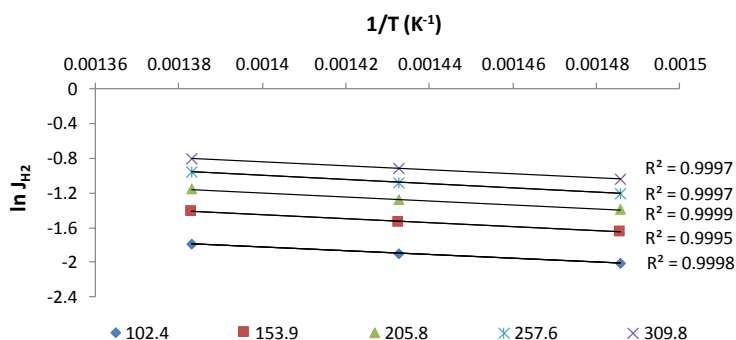


**Figura 4.43.** Permeación de  $H_2$  en función de la diferencia de presión transmembrana para la membrana de paladio tras la deposición de la fase zeolítica a diferentes temperaturas.

En este caso, la deposición de una membrana de TS-1 sobre la de paladio da lugar a una membrana bifuncional (M11) que muestra un descenso del flujo de  $H_2$  debido a la deposición de la fase zeolítica que provoca una resistencia adicional, afectando a las propiedades de permeación de la misma.

Al igual que en el caso anterior, también estudiamos la permselectividad de la membrana en presencia de una mezcla de composición 20%  $N_2$  y 80%  $H_2$  tal como se describe en la parte experimental, obteniendo el valor de  $S_c = 148$ , un valor comparable al obtenido en ausencia de la membrana zeolítica ( $S_c=160$ ). Es destacable que ambos valores de selectividad son del mismo orden de magnitud que resultados publicados para membranas de paladio depositadas sobre soportes asimétricos con permeaciones de  $H_2$  semejantes [152]. La permselectividad de las membranas, así como los datos obtenidos empleando el modelo propuesto por Guazzone y col. [43], corroboran plenamente que la deposición de una membrana zeolítica, mediante la metodología descrita en esta tesis, sobre un *film* denso de paladio no influye de forma significativa en las propiedades de permeación del sistema, comprobándose adicionalmente la ausencia de defectos en la membrana bifuncional.

También estudiamos el efecto de la deposición de la membrana zeolítica sobre la membrana metálica en términos de su energía de activación, con el fin de determinar si esta deposición influye en el mecanismo de transporte a través de la membrana. La Figura 4.44 y la Tabla 4.5 muestran el cálculo de la energía de activación así como el flujo de  $H_2$  obtenido a cada presión y temperatura.



**Figura 4.44.** Representación del logaritmo neperiano del flujo de  $H_2$  frente a la inversa de la temperatura a distintos  $\Delta P$  (en kPa) para el cálculo de la energía de activación de la membrana M11.

**Tabla 4.5.** Flujo de  $H_2$  y  $E_a$  de la membrana de Pd@TS-1 (M11) para diferentes  $\Delta P$  y temperaturas.

$(P_f - P_p)^a$ (kPa)	$(P_f^{0.5} - P_p^{0.5})^a$ (Pa <sup>0.5</sup> )	$J_{H_2}^b$ (mol/m <sup>2</sup> ·s)			$E_a^c$ (kJ/mol)
		400°C	425°C	450°C	
107.9	139.7	0.134	0.149	0.167	17.9
263.2	196.8	0.193	0.217	0.243	18.8
319.1	248.7	0.249	0.281	0.316	19.1
375.3	296.4	0.302	0.341	0.385	19.6
432.2	341.2	0.353	0.399	0.452	19.9

(a) Diferencia de presión transmembrana, (b) flujo de  $H_2$ , (c) energía de activación. Las presiones transmembrana a distintas temperaturas fueron ligeramente diferentes (Figura 4.43) y en esta tabla se muestra la media. La presión exacta a cada temperatura fue tomada en cuenta para el cálculo de  $F_{H_2}$  a partir de  $J_{H_2}$ , aunque no estén incluidos en la tabla.

Los resultados obtenidos muestran que la deposición de la membrana de TS-1 sobre el *film* metálico provoca un moderado descenso tanto en el flujo ( $J_{H_2}$ ) como en la permeación de  $H_2$  ( $F_{H_2}$ ). En concreto, se produce un descenso del 15.9%, 23.7% y 25.5% de media a 400°C, 425°C y 450°C, respectivamente, mientras que la permeación de  $H_2$  permanece constante a 400°C, observándose, sin embargo, un descenso del 28.9% y 33.9% a 425 y 450°C, respectivamente. Este descenso de las propiedades de permeación de la membrana bifuncional respecto a la membrana de paladio puro, aunque notable, ha sido también reportado en el caso de Yu y col. [122], quienes lo relacionaron exclusivamente con la presencia de una membrana zeolítica que supone una resistencia adicional al flujo. Además,

la diferencia de flujo entre la membrana M1 y M11 se minimiza a presiones y temperaturas bajas, lo que apoyaría esta hipótesis, dado que, como ya comentamos en la introducción del presente capítulo, el mecanismo de difusión a través de los poros de una zeolita es de tipo Knudsen, viéndose favorecido al aumentar la presión transmembrana y teniendo una dependencia inversa con la temperatura, especialmente a temperaturas bajas [26, 161]. Es por ello que la permeación a través de una membrana zeolítica será mayor a temperaturas bajas y presiones elevadas, por lo que la diferencia entre las dos membranas es menor en estas condiciones de permeación.

Por otro lado, también se observa un descenso de la energía de activación de 30.50 a 18.45 kJ/mol, lo que podría sugerir un cambio en el mecanismo de difusión de  $H_2$  a través del paladio. Sin embargo, es importante remarcar que el valor de la energía de activación sigue estando dentro del rango de valores comúnmente obtenidos cuando la difusión de hidrógeno a través del paladio es la etapa limitante de la velocidad [50]. Aunque, a diferencia del caso anterior, la energía de activación se incrementa al aumentar la presión transmembrana. El motivo podría radicar, una vez más, en la presencia de la membrana zeolítica, la cual genera una resistencia adicional al flujo, siendo el mecanismo de difusión de tipo Knudsen, el cual afecta al transporte de  $H_2$  a través de la membrana bifuncional.

Por lo tanto, los tests de permeación confirman la posibilidad de obtener membranas bifuncionales válidas de tipo *composite* preparadas mediante la deposición de una membrana zeolítica sobre un *film* de paladio, sintetizado previamente mediante el método de *electroless plating*, útiles para procesos selectivos de separación y catalíticos. Además, este tipo de membranas son homogéneas, no detectándose la presencia de cracks o defectos que afecten significativamente a las propiedades de permeación.

### 4.4.3 – Estabilidad del *film* de paladio

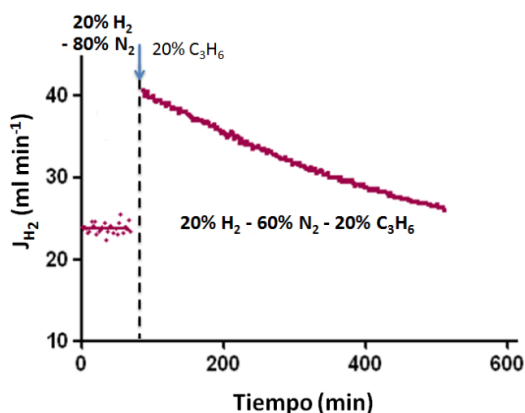
Durante el desarrollo de esta tesis se ha investigado la deposición de membranas de TS-1 sobre *films* de paladio para la obtención de membranas bifuncionales que permitan llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ*. La membrana de TS-1 en este caso no sólo permite llevar a cabo la epoxidación del propileno, sino que podría contribuir a la estabilización de las especies  $OOH^*$  formadas en la superficie del paladio, evitando la descomposición de las mismas para formar agua, lo que podría afectar negativamente a la producción de PO [97].

Además, no sólo el CO y el azufre, sino otros compuestos orgánicos, especialmente insaturados, pueden empeorar las propiedades de permeación de las membranas de paladio [162]. Este efecto es particularmente intenso en el caso del propileno, ya que en su adsorción sobre el paladio anularía hasta tres centros activos del metal, inhibiendo la adsorción del  $H_2$ . Además, a temperaturas superiores a 400°C [163], la formación de coque por descomposición del propileno bloquearía centros activos útiles para la disociación del

H<sub>2</sub>, afectando negativamente a su permeación, disminuyendo la efectividad del *film* de Pd para la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La deposición de una membrana zeolítica sobre la superficie del paladio no sólo permitiría llevar a cabo reacciones de tipo *one-pot*, sino que también ayudaría a mejorar la estabilidad del *film* de paladio. En concreto, la fase zeolítica dificultaría el acceso de los componentes gaseosos a la superficie del paladio, evitando o reduciendo reacciones secundarias, así como la desactivación del mismo.

La Figura 4.45 muestra el efecto de la introducción de propileno en las propiedades de permeación de una membrana densa de paladio. El procedimiento seguido se encuentra detallado en la parte experimental (Apartado 4.3.2.7).

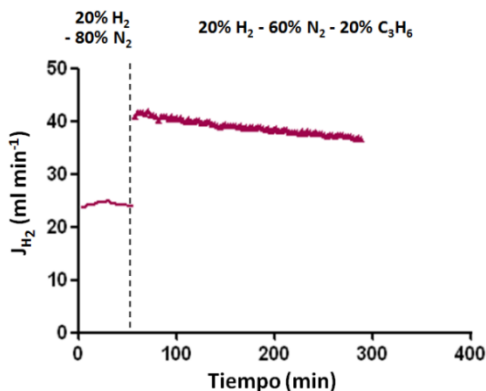


**Figura 4.45.** Variación de la permeación de H<sub>2</sub> de una membrana densa de paladio en función del tiempo, a 450°C y en presencia de un 20% de propileno.

Los resultados obtenidos reflejan que la incorporación de propileno en la mezcla de gases provoca un acusado aumento en el flujo de H<sub>2</sub> debido a la disociación del propileno en la superficie del paladio, generando especies H adicionales [110]. Sin embargo, también se aprecia un descenso con el tiempo del flujo de H<sub>2</sub> (aproximadamente 22% en 5h), como consecuencia de la desactivación del *film* de paladio y la formación de coque que bloquea los centros activos para la disociación de H<sub>2</sub> [163].

A continuación, estudiamos las propiedades de permeación de la membrana bifuncional de Pd@TS-1 en presencia de propileno, siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior. La Figura 4.46 muestra como la incorporación de propileno en la mezcla de gases provoca también un acusado aumento en el flujo de H<sub>2</sub>. Sin embargo, aunque también se aprecia un descenso en la permeación de H<sub>2</sub> (aproximadamente 13% en 5h),

este descenso es menos acusado que en ausencia de la membrana zeolítica, lo que demuestra la capacidad de la TS-1 de incrementar la estabilidad del *film* de paladio [110].



**Figura 4.46.** Variación de la permeación de H<sub>2</sub> de una membrana bifuncional de Pd@TS-1 en función del tiempo, a 450°C y en presencia de un 20% de propileno.

Por lo tanto, la membrana zeolítica mejora la estabilidad de la membrana de paladio, aunque no evita totalmente su desactivación con el tiempo. El motivo radica en el tamaño de los canales de la TS-1 (canales tridimensionales con un diámetro interno de ~ 0.55 nm), los cuales permiten el acceso de moléculas de hasta 0.47 x 0.45 nm de diámetro. Es por ello que tanto el propileno como el propano, con un diámetro cinético de 0.45 y 0.43 nm, respectivamente [164], son capaces de difundir a través del sistema de canales y acceder a la superficie de la membrana de paladio. En este sentido, aunque otro tipo de zeolita, con menor tamaño de canal, sería capaz de proteger mejor el *film* de paladio, el objetivo de la presente tesis es la síntesis de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, por lo que las particulares propiedades catalíticas de la TS-1 la convierten en el material idóneo para nuestro propósito.

#### 4.4.4 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-gas

Como hemos comentado con anterioridad, a pesar de que en la actualidad existe un elevado interés en desarrollar un proceso para la producción de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*, los resultados obtenidos mediante el empleo de catalizadores bifuncionales sólidos, tanto en fase gas como en condiciones batch, presentan diversas limitaciones que han impedido su implementación a nivel industrial. Entre estos destacan las bajas conversiones de propileno, problemas asociados a los límites de explosividad de las mezclas H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> o la propia productividad del catalizador bifuncional. Además, es importante tener en cuenta que las nanopartículas metálicas, responsables de la

producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , son también activas en la hidrogenación del propileno y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , afectando a la eficiencia global del proceso.

Por todo ello, el empleo de membranas bifuncionales Pd@TS-1, como las aquí obtenidas, representa una alternativa muy atractiva ya que permiten mantener separados  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en todo momento, suministrando  $\text{H}_2$  de forma controlada a través del paladio, evitando la formación de mezclas inflamables. A continuación, estudiaremos el diseño de las membranas bifuncionales, su configuración más adecuada, así como el reactor donde se ubicarán, buscando la optimización del proceso para la síntesis directa de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*.

#### 4.4.4.1 – Características de las membranas Pd@TS-1 usadas para la epoxidación de propileno en fase gas-gas

En la Tabla 4.6 se muestran algunas de las membranas bifuncionales más relevantes sintetizadas en nuestro estudio para llevar a cabo la epoxidación de propileno en fase gas-gas. En concreto, la membrana MS1 se obtuvo mediante la deposición del catalizador sólido Pd02Pt002@TS-1 sobre el soporte de alúmina mediante la técnica de *dip-coating* asistido por polímero, seguido de crecimiento secundario de zeolita micelar. Por su parte, M1 se corresponde con una membrana de *film* de paladio, en ausencia de zeolita. M11 y M13 se corresponden con membranas bifuncionales en las que están presentes tanto el *film* de paladio como la zeolita TS-1.

**Tabla 4.6.** Membranas bifuncionales sintetizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-gas.

Membrana	Peso Inicial (g)	Peso Pd (mg)	Peso TS-1 (mg)	Peso Final <sup>a</sup>
<b>MS1</b>	15.658	NA	110.1	15.769
<b>M1</b>	15.008	125.0	NA	15.133
<b>M11</b>	14.807	137.0	120.0	15.064
<b>M13 <sup>b</sup></b>	15.216	102.7	73.1	15.391

(a) Peso total tras calcinación, (b) Pd depositado sobre membrana de TS-1.

#### 4.4.4.2 – Tests catalíticos en fase gas-gas

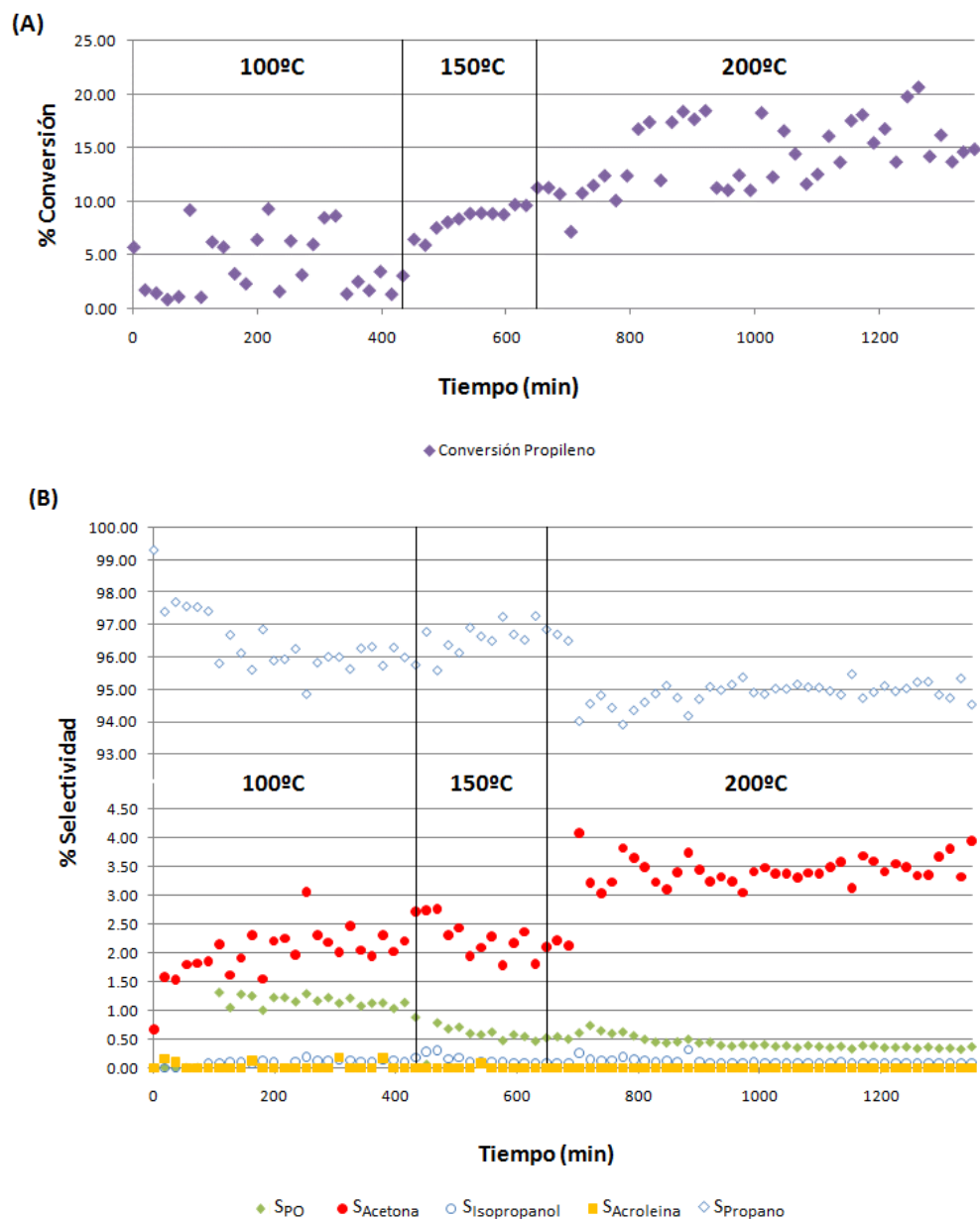
En el capítulo anterior vimos como los catalizadores sólidos basados en nanopartículas de Pd depositadas sobre TS-1 eran altamente eficientes en la producción de PO con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, empleando  $\text{CO}_2$  en presencia de pequeñas cantidades de metanol como disolvente y co-solvente, respectivamente, a elevadas presiones. Aunque es cierto que existen diversos procesos en la industria química que se llevan a cabo con altas presiones, tales como la síntesis de amoníaco [165], polietileno de baja densidad [166] o de urea [167], éstos requieren grandes medidas de seguridad y el empleo de equipamiento adecuado.



Por otra parte, como ya fue mencionado en la introducción del presente capítulo, Hayashi y col. [77] demostraron la posibilidad de obtener PO a partir de  $H_2$  y  $O_2$  con elevada selectividad, en fase gas y presión atmosférica empleando catalizadores basados en oro, mientras que otros metales, entre ellos el paladio, no eran activos en estas condiciones de reacción. Sin embargo, resultados más recientes publicados por Hikazudani y col. [168] mostraron que catalizadores del tipo  $Pd@TiO_2$  sí son capaces de llevar a cabo la reacción, siempre y cuando la concentración metálica sea suficientemente baja como para tener una elevada dispersión.

Teniendo en cuenta estos resultados, así como los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis en condiciones batch [169] (Capítulo 3), decidimos emplear el catalizador  $Pd02Pt002@TS-1$  como fase activa para llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ* en fase gas (MS1). Como se ha mostrado con anterioridad, este catalizador posee una elevada actividad para la obtención de PO en presencia de  $CO_2$  supercrítico como disolvente, además de un bajo contenido metálico, por lo que las especies metálicas mostrarán una elevada dispersión. Por todo ello, empleamos la técnica de *dip-coating* asistido por polímero para la deposición del catalizador sobre el soporte tubular de  $Al_2O_3$ , seguida de crecimiento secundario y su posterior calcinación.

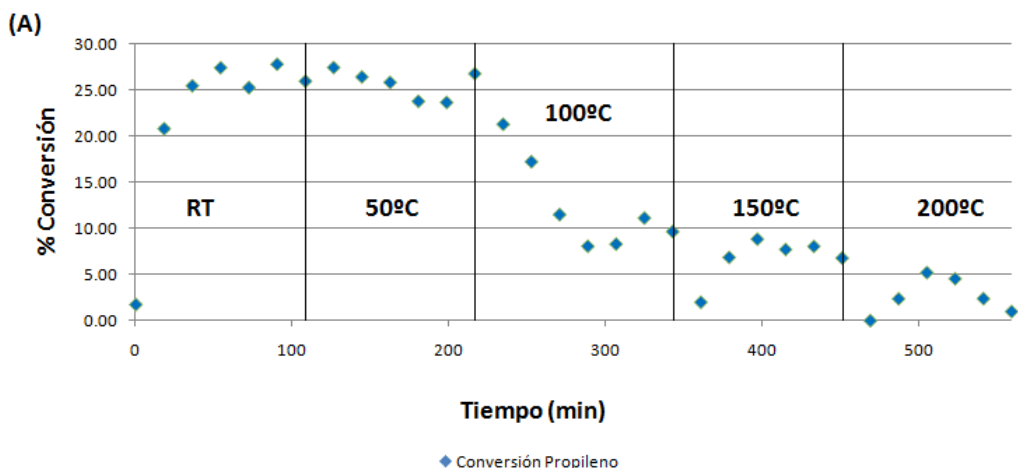
A continuación, colocamos el catalizador obtenido en el reactor de membrana, lo reducimos *in-situ* y llevamos a cabo la reacción con el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.3.2.8.1. A este respecto, hay que tener en cuenta que, en este caso, no tenemos una membrana densa de paladio, por lo que la membrana MS1 actúa como un difusor catalítico, permitiendo un contacto efectivo entre los reactivos y los centros activos del material, ofreciendo una menor resistencia al flujo de la que suelen mostrar los reactores de lecho fijo [3]. En un primer test catalítico, estudiamos el rango de temperaturas en las que es activo el catalizador de  $Pd02Pt002@TS-1$  en fase gas-gas. Los resultados obtenidos mediante el empleo de este sistema se muestran en la Figura 4.47.



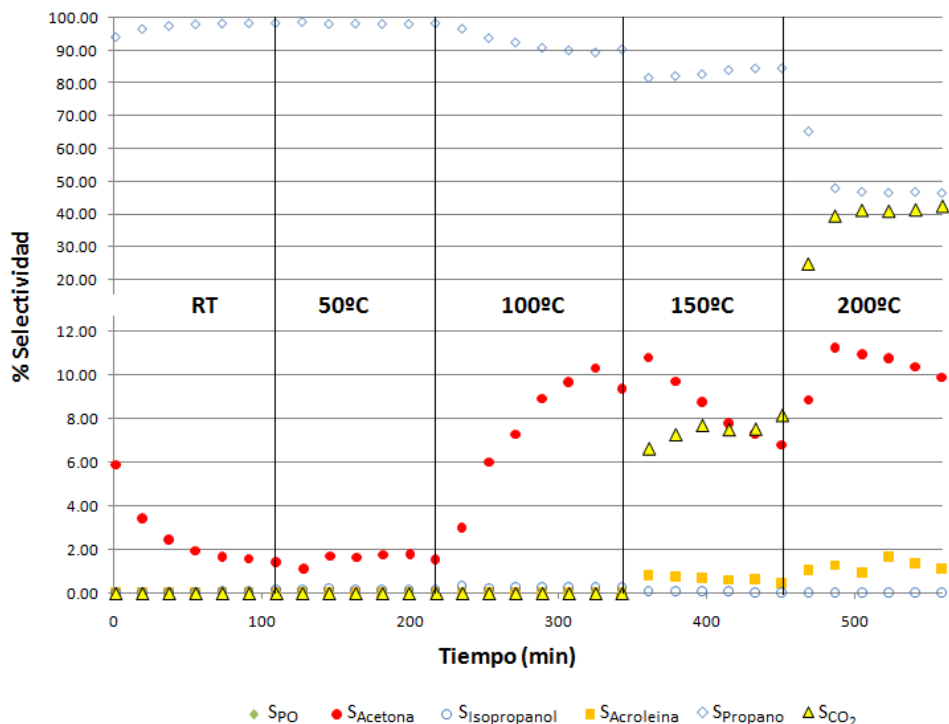
**Figura 4.47.** Reacción en fase gas-gas empleando la membrana MS1. (A) Conversión de propileno, (B) selectividad de productos de reacción.

Los resultados obtenidos destacan por la baja selectividad a PO (~1%), detectándose únicamente en forma de trazas, mientras que el producto mayoritario de la reacción es el propano. El motivo principal radica en la elevada capacidad del paladio para llevar a cabo reacciones de hidrogenación en fase gas [170, 171], consumiéndose, además,  $H_2$  y evitando la formación de  $H_2O_2$ . Destaca también la formación de acetona, especialmente a 200°C. La presencia de este producto de reacción podría deberse a la isomerización del PO [172], pero también existen en bibliografía ejemplos en los que se obtiene acetona a partir de propileno en presencia de oxígeno molecular y un catalizador de paladio [173, 174].

Con el fin de esclarecer el origen de la acetona como producto de reacción, decidimos estudiar los productos del proceso obtenidos en presencia únicamente de paladio (M1). Para ello, depositamos paladio sobre el soporte de alúmina, tal y como se describe en la parte experimental, sometiéndolo a condiciones de reacción, desde temperatura ambiente hasta 200°C.



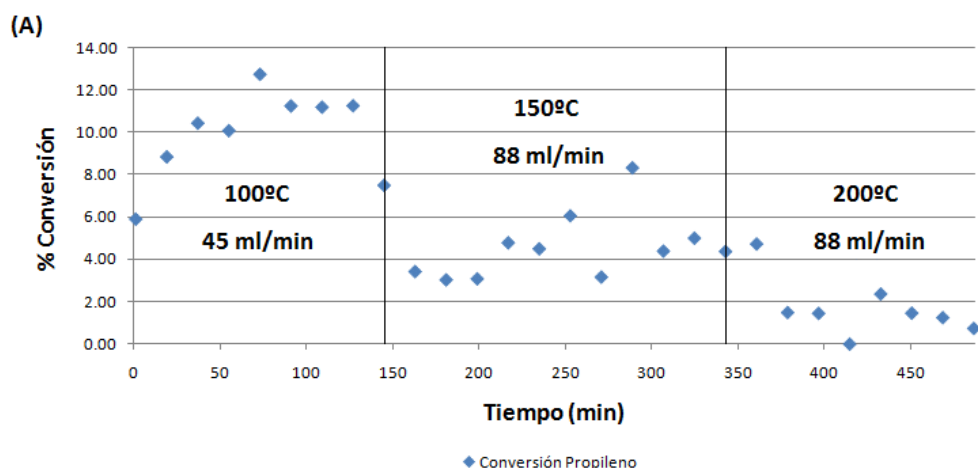
(B)

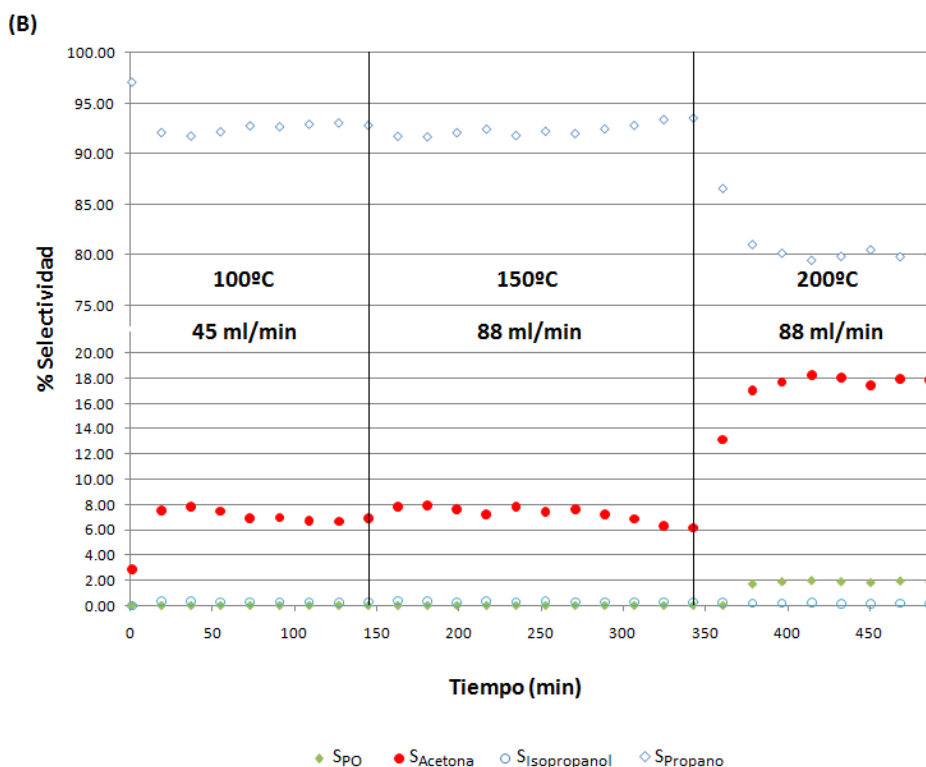


**Figura 4.48.** Reacción en fase gas-gas con membrana M1. (A) Conversión de propileno, (B) selectividad de productos de reacción.

Como puede observarse en la Figura 4.48, los resultados obtenidos con la membrana M1, en ausencia de fase zeolítica, muestran la presencia de acetona, lo que indicaría que proviene de la reacción directa entre propileno y oxígeno molecular catalizada por el paladio, tal y como indicaron Zhizhina y col. [173, 174]. También destaca la desactivación gradual del paladio conforme aumenta la temperatura, así como la formación de dióxido de carbono, un comportamiento no observado en la reacción en la que se empleó Pd02Pt002@TS-1 como catalizador. Este hecho estaría relacionado con la formación de coque sobre la membrana de paladio, dando lugar a una menor permeación de H<sub>2</sub> y, por tanto, a una gradual desactivación del paladio [163]. Estos resultados muestran que la incorporación de una membrana zeolítica directamente sobre la membrana de paladio podría afectar positivamente a la estabilidad de esta última, tal y como planteamos en el apartado de estabilidad del *film* de paladio mediante el estudio de permeación [110] (Apartado 4.4.3).

Los resultados nos indican que el catalizador en polvo Pd02Pt002@TS-1 no es adecuado para llevar a cabo la reacción de epoxidación de propileno en las condiciones de reacción indicadas en fase gas. Además, la acetona detectada proviene de la oxidación directa entre propileno y O<sub>2</sub>, no de la isomerización del PO. Por otra parte, la membrana MS1 actúa únicamente como difusor catalítico, por lo que el H<sub>2</sub> no se suministra al medio de forma controlada. Teniendo en cuenta estos resultados, decidimos emplear los catalizadores bifuncionales obtenidos mediante la deposición de membranas zeolíticas sobre membranas densas de paladio que, en principio, permitirían la separación física de H<sub>2</sub> y del resto de reactivos, suministrándose H<sub>2</sub> de forma controlada al medio de reacción, contribuyendo a mejorar el proceso. La Figura 4.49 muestra los resultados obtenidos mediante el empleo de la membrana bifuncional M11, obtenida mediante la deposición de una membrana de TS-1 sobre una membrana densa de paladio.





**Figura 4.49.** Reacción en fase gas-gas con membrana M11. (A) Conversión de propileno, (B) selectividad de productos de reacción.

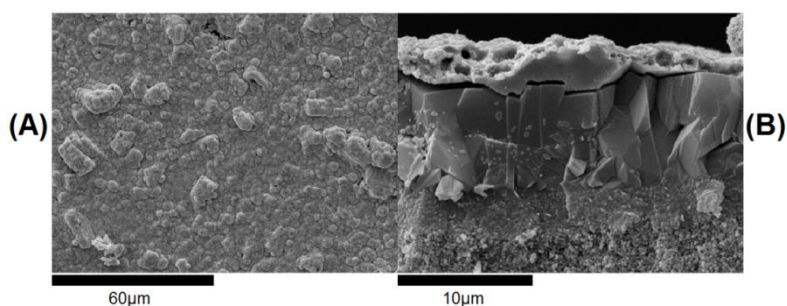
Con el empleo de este sistema catalítico se podría separar físicamente el  $H_2$  del resto de reactivos. Sin embargo, los resultados obtenidos a  $100^\circ C$  muestran el mismo perfil que en el caso anterior, consumiéndose prácticamente todo el  $H_2$  para formar propano. Resultados previos publicados por Kertalli y col. [92] reflejaron que al aumentar el flujo de reactivos (menor tiempo de residencia), aumentaba la eficiencia de  $H_2$  en este tipo de procesos. Además, al incrementar la relación  $R_{O_2/H_2}$  también debería apreciarse un efecto positivo en la selectividad de PO [175]. Por ello, decidimos aumentar el flujo de propileno,  $O_2$  y  $N_2$ , a la vez que manteníamos constante la presión de  $H_2$  en el lado del retenido, incrementando de este modo tanto el flujo de reactivos como la relación  $R_{O_2/H_2}$ . En este caso, los resultados obtenidos a  $150^\circ C$  muestran la misma tendencia que a  $100^\circ C$ , manteniéndose constante la selectividad del proceso. Al aumentar la temperatura a  $200^\circ C$ , observamos la presencia de trazas de óxido de propileno ( $\sim 2\%$ ), así como un aumento de

la selectividad a acetona, aunque el propano sigue siendo el producto mayoritario de la reacción (Figura 4.49B).

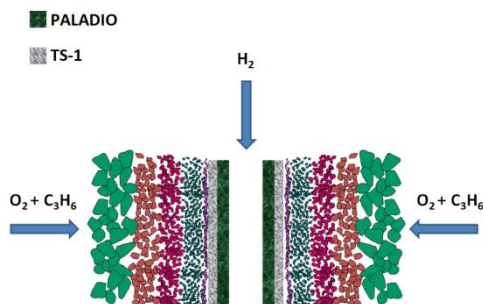
Por otra parte, la formación de propano es el producto mayoritario de la reacción en todos los casos, consumiéndose la mayoría del  $H_2$  suministrado al medio de reacción a través de la membrana de paladio. En el caso concreto de nuestra reacción, necesitamos formar bien  $H_2O_2$  o  $OOH^*$  como producto intermedio, el cual debe reaccionar con el propileno para formar PO. Sin embargo, la elevada capacidad de las membranas de paladio para llevar a cabo la hidrogenación de hidrocarburos insaturados [170, 171] dificulta este paso intermedio. Es por ello que la optimización del diseño de la membrana pasaría por favorecer la formación de especies  $OOH^*$ , así como su estabilidad. A este respecto, como ya comentamos en la introducción del presente capítulo, los resultados publicados por Wang y col. en la reacción de hidroxilación de benceno [97] demostraron que la deposición de una membrana de TS-1 intermedia entre el soporte de alúmina y el *film* paladio permitía la estabilización de las especies  $OOH^*$  formadas. Además, su estudio no sólo demostró que la configuración en la alimentación de gases a la membrana bifuncional tiene un efecto importante en los resultados catalíticos, sino que este tipo de membranas son capaces de generar especies  $OOH^*$  en fase gas y a 200°C.

Teniendo en cuenta esta información previa y los resultados obtenidos, hasta el momento en fase gas-gas, decidimos sintetizar una membrana bifuncional en la que la membrana de paladio se depositara sobre la membrana de TS-1 e investigar sus propiedades catalíticas con distintas configuraciones de suministro de gases. Además, esta configuración de membrana, en la que el *film* metálico está sobre la zeolita, permite calcinar la membrana de TS-1 en atmósfera de aire y la membrana metálica en atmósfera de  $N_2$ , con los procedimientos descritos en la Figura 4.22 y la Figura 4.18, respectivamente.

En la Figura 4.50 se muestran imágenes SEM de esta membrana (M13). Cabe destacar que la membrana zeolítica fue depositada mediante la síntesis estándar de TS-1 a través de *dip-coating* asistido por polímero seguido de crecimiento secundario, tal y como se detalla en el apartado 4.3.2.5.3. Como se observa en las micrografías, la membrana zeolítica tiene un espesor de unos 7 $\mu m$ , mientras que la membrana más externa de paladio es de 2-4 $\mu m$ . Una vez sintetizada la membrana, probamos la configuración que mejores resultados dio en el caso de la hidroxilación de benceno que se indican en la Figura 4.51.



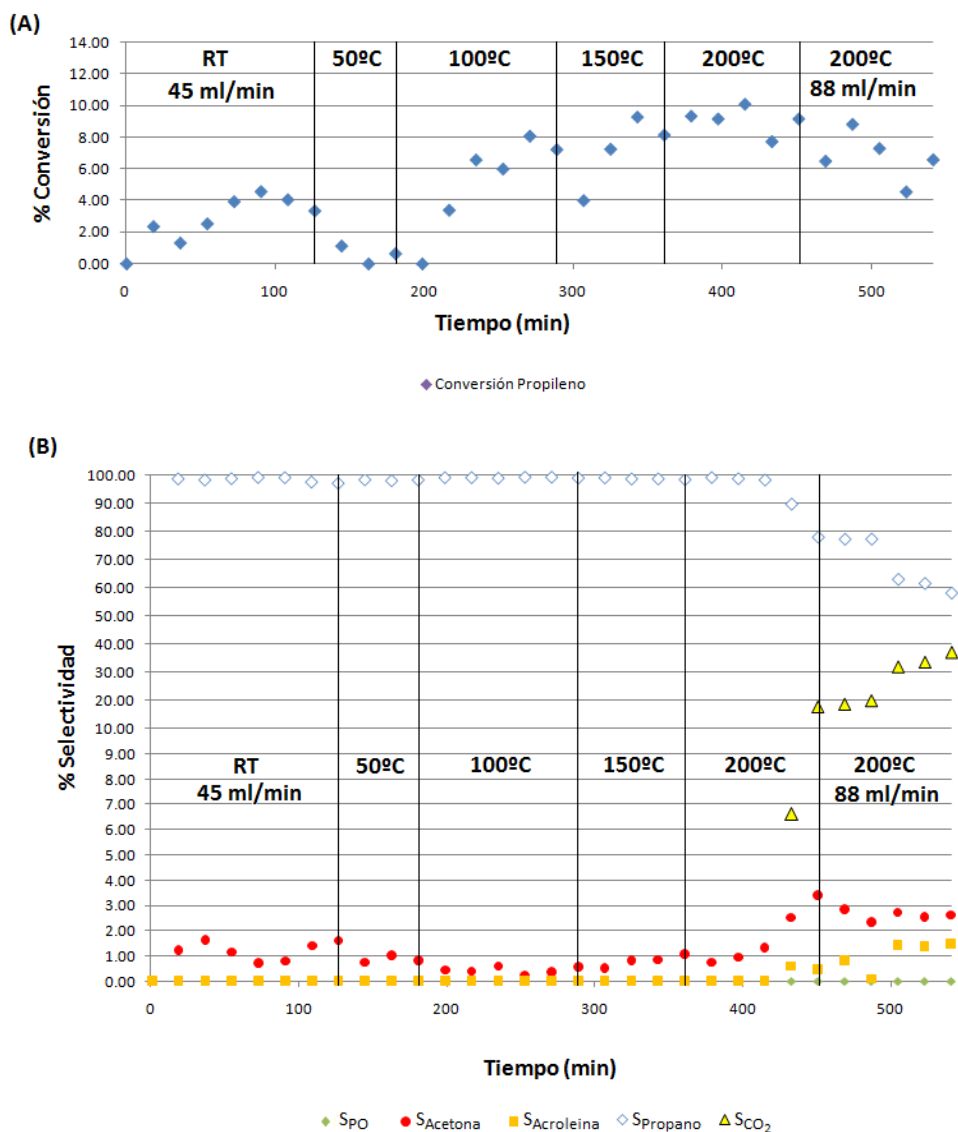
**Figura 4.50.** Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M13. (A) Vista de perfil, (B) vista de perfil, parte externa.



**Figura 4.51.** Configuración de reacción para la membrana M13.

Esta configuración implica, por tanto, que la membrana zeolítica actúa no sólo como catalizador, sino también como soporte de la membrana metálica. A este respecto, los resultados obtenidos por Mardilovich y col. mostraron que la reducción del tamaño de poro del soporte afecta tanto al espesor como a la estabilidad del *film* metálico [115], siendo más fino y estable a medida que disminuye el tamaño de poro del soporte. De esta forma, el diámetro de poro de la zeolita, de aproximadamente  $5.5\text{\AA}$ , podría tener un efecto positivo en las propiedades catalíticas del sistema bifuncional. Teniendo esto en cuenta, decidimos hacer un barrido de pruebas catalíticas en diferentes condiciones de reacción para la producción directa de PO. La Figura 4.52 muestra como, independientemente de la configuración de membrana, los resultados catalíticos son similares a los anteriores, mostrando una elevada selectividad a propano, formándose  $\text{CO}_2$  a temperaturas más altas.





**Figura 4.52.** Reacción en fase gas-gas con membrana M13. (A) Conversión de propileno, (B) Selectividad de productos de reacción.

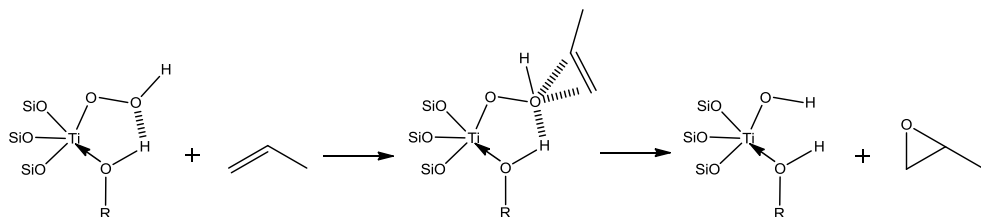
Estos resultados destacan por la elevada selectividad a propano, a diferencia de lo mostrado en la bibliografía [97] para la reacción de hidroxilación de benceno. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la hidrogenación de benceno es más complicada que la de propileno debido al carácter aromático del primero, lo que le confiere una elevada estabilidad. Incluso es posible encontrar en bibliografía ejemplos en los que se hidrogenan

selectivamente dobles enlaces sin que se observe reactividad en compuestos aromáticos [176, 177]. Por ello, en el caso de la hidroxilación de benceno, el  $H_2$  no se consume tan fácilmente en la reacción de hidrogenación, permitiendo que el paladio catalice la formación del  $H_2O_2$ .

Por todo lo visto, los resultados obtenidos durante el presente apartado han demostrado que la obtención de PO en fase gas mediante el empleo de membranas de paladio y TS-1 en fase gas no es efectiva, obteniéndose en cantidades muy reducidas, no siendo una opción viable para su aplicación industrial, al menos en las condiciones y configuraciones aquí estudiadas.

#### 4.4.5 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-líquido

Los resultados obtenidos en fase gas-gas muestran que no es posible obtener PO de manera efectiva a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ*, obteniéndose sólo en cantidades muy pequeñas, en las mejores condiciones estudiadas. El motivo principal radicaría en la elevada capacidad del paladio para dar lugar a reacciones de hidrogenación, lo que impide que se forme la especie oxidante intermedia ( $OOH^*$  o  $H_2O_2$ ) necesaria para la formación de PO a partir de la generación de  $H_2O_2$  *in-situ*. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, como ya comentamos en el capítulo anterior, la formación de PO a partir de propileno y  $H_2O_2$ , en presencia de TS-1 como catalizador, requiere la formación previa de un intermedio de reacción cíclico formado mediante la reacción entre el titanio y el  $H_2O_2$  [178-180] (Figura 4.53), estando la formación de este intermedio altamente favorecida en presencia de disolventes próticos, como metanol, etanol o agua [181].



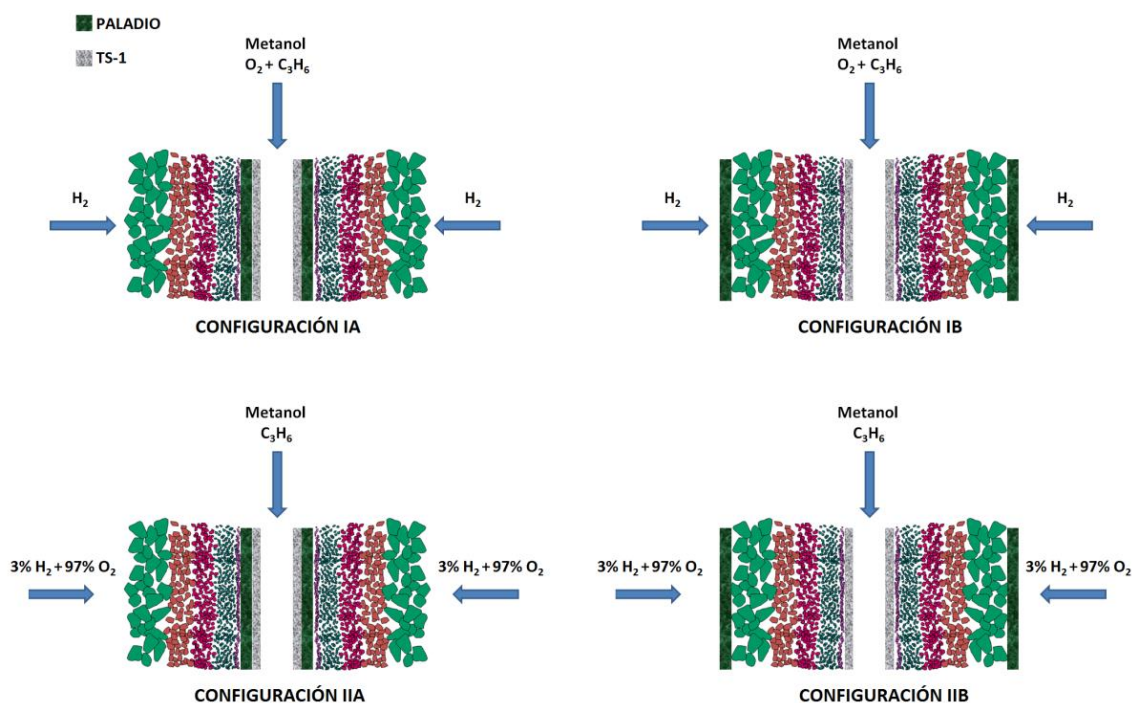
**Figura 4.53.** Mecanismo de reacción entre la especie activa de Ti-OOH y el propileno [182].

Es por ello que la baja actividad catalítica de las membranas en fase gas-gas mejoraría *a priori* mediante la incorporación de metanol como disolvente prótico, el cual facilitaría la formación del intermedio cíclico. Además, resultados previos han demostrado la capacidad de las membranas de paladio de generar  $H_2O_2$  en presencia de agua o metanol como disolventes, a temperatura ambiente [183, 184]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, decidimos estudiar la reacción en fase gas-líquido, empleando el dispositivo experimental

detallado en la Figura 4.26, en presencia de metanol como disolvente de la reacción (ver también detalles incluidos en la parte experimental, apartado 4.3.2.8.2).

#### 4.4.5.1 – Membranas Pd@TS-1 utilizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-líquido

Durante este apartado describimos distintas configuraciones de membrana que serán empleadas en diferentes tests catalíticos, con el fin de optimizar los resultados. También se van a considerar diferentes condiciones de reacción, para analizar así el efecto de éstas en el proceso de reacción. La Figura 4.54 y la Tabla 4.7 muestran las condiciones de reacción en fase gas-líquido y las membranas usadas en el presente apartado, respectivamente.



**Figura 4.54.** Configuraciones probadas en la síntesis de PO a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ* mediante el empleo de un reactor de membrana en fase gas-líquido.

**Tabla 4.7.** Membranas sintetizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-líquido.

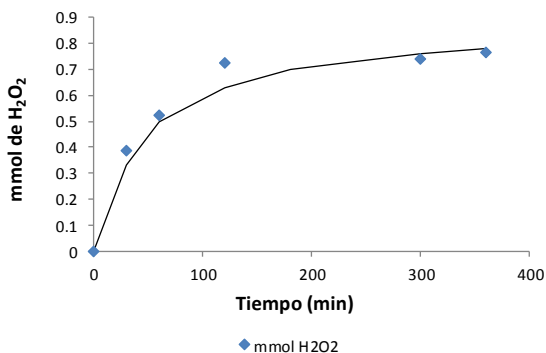
Membrana	Tipo	Peso Inicial (g) <sup>a</sup>	Peso Pd (mg) <sup>b</sup>	Peso TS-1 (mg) <sup>c</sup>	Peso Final (g) <sup>d</sup>	Configuración Probada
<b>M1</b>	Pd <i>Film</i> Int.	15.421	80	NA	15.501	IA <sup>e</sup>
<b>M4</b>	Membrana TS-1	15.582	NA	187	15.702	IA <sup>f</sup>
<b>M11</b>	Pd <i>Film</i> Int.	15.592	65	540	16.117	IA
<b>M14</b>	Pd <i>Film</i> Ext.	14.007	140	194	14.285	IB, IIB
<b>MS2</b>	Pd Seeds Int.	14.247	22 <sup>g</sup>	239	14.486	IA, IIA
<b>MS3</b>	Pd Seeds Ext.	16.293	10 <sup>g</sup>	365	16.576	IB , IIB
<b>MS4</b>	Pd Seeds Ext.	14.646	4 <sup>g</sup>	201	14.877	Reusos H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

(a) Peso del soporte poroso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) peso de paladio depositado, (c) peso de TS-1 depositada, (d) peso total tras calcinación, (e) test catalítico en ausencia de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, (f) test catalítico en ausencia de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (g) en estos casos, únicamente se depositó paladio en forma de *seeds*, sin formar una membrana densa.

#### 4.4.5.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido

En primer lugar, decidimos evaluar por separado cada una de las partes del catalizador bifuncional, antes de llevar a cabo la reacción completa. En concreto, empleamos una membrana de paladio para llevar a cabo la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, así como una membrana de TS-1 depositada directamente sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para estudiar la epoxidación de propileno con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadida.

La Figura 4.55 muestra los resultados obtenidos con la membrana de paladio M1 en la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en presencia de 0.03M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 6 ppm de NaBr a temperatura ambiente, es decir, condiciones teóricamente favorables para la síntesis de este peróxido [185, 186], empleando el procedimiento descrito en la parte experimental (Apartado 4.3.2.8.2.1)



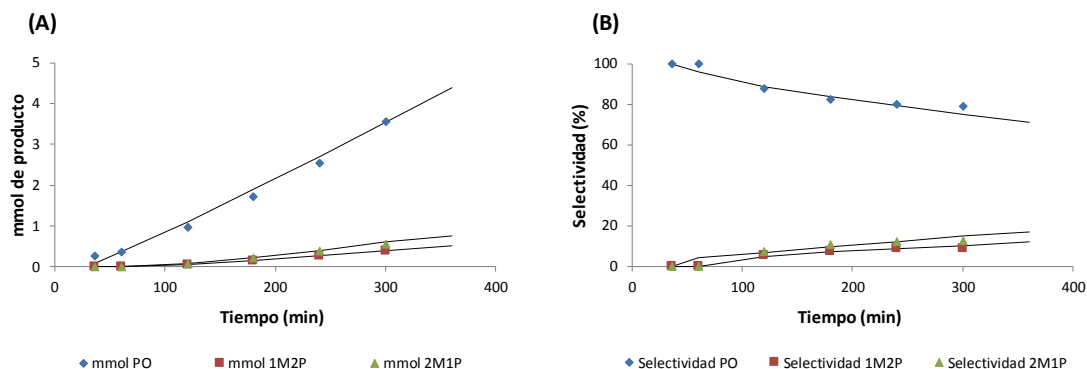
**Figura 4.55.** Actividad catalítica de la membrana M1 para la obtención de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

Los datos obtenidos reflejan que la membrana M1 es capaz de generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en las condiciones experimentales probadas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estas condiciones de síntesis, en las que se emplean ácidos fuertes tales como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o HCl, son inviables en presencia de PO, ya que los ácidos promueven la descomposición de este último dando lugar a productos de apertura de anillo [187-190]. En este sentido, un reciente estudio presentado por Kertalli y col. [191] ha mostrado el efecto de la adición de distintas concentraciones de estos ácidos a disoluciones metanólicas de PO en presencia de TS-1 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadida. Sus resultados muestran como la adición de una concentración 0.06M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es la única alternativa posible siempre y cuando el ácido fuera eliminado del medio de reacción justo después del proceso, para minimizar las reacciones indeseadas de apertura de epóxido.

Por otra parte, en la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suelen emplearse también pequeñas cantidades de haluros (3-6 ppm) que inhiben la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aumentando de forma eficiente la selectividad del proceso [185, 192, 193], por lo que sería interesante emplear haluros en nuestro medio de reacción. En este sentido, es importante remarcar que resultados obtenidos recientemente por nuestro grupo en condiciones batch [194] mostraron que la adición de haluros tiene un efecto positivo en la selectividad del proceso global, aunque se produce un ligero descenso en la conversión (ver Capítulo 3, apartado 3.4.2.2.2).

Otro factor importante a tener en cuenta es el espesor de la membrana de TS-1 depositada sobre el *film* de paladio, el cual es inferior a 1 µm [110]. Es por ello que se estudió la capacidad de dicha membrana para dar lugar a PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> externamente añadida. Los resultados muestran que, en efecto, la membrana de TS-1 depositada sobre el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M4) es activa en la reacción de epoxidación de propileno, dando selectividades altas. Durante la reacción se observa la presencia de productos de apertura

de anillo, resultado de la reacción entre el óxido de propileno (PO) y el metanol, debido a la acidez intrínseca de la zeolita y del propio soporte de alúmina (Figura 4.56).



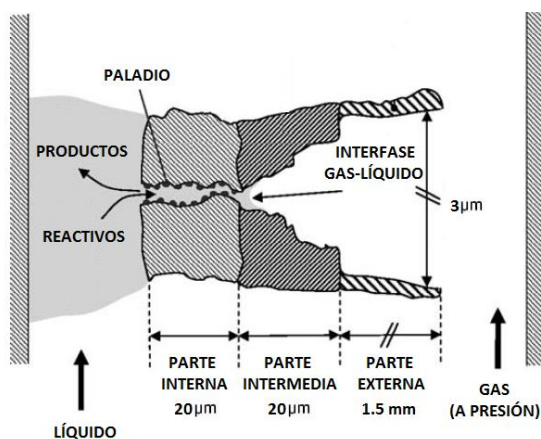
**Figura 4.56.** (A) Actividad catalítica de la membrana de TS-1 depositada sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (M4), (B) selectividad de la membrana M4 para la formación de PO con  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida (1M2P y 2M1P corresponden a 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol, respectivamente)

Una vez comprobado que las dos membranas que conforman la membrana bifuncional son activas en sus respectivas reacciones, decidimos estudiar el empleo de la membrana bifuncional en la síntesis directa de óxido de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* a partir de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y propileno. Durante el presente apartado estudiamos tanto el empleo de membranas bifuncionales basadas en *seeds* como basadas en *films* de paladio.

#### 4.4.5.2.1 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de *seeds* de paladio

Como ya se comentó en la introducción del presente capítulo, las membranas de paladio sufren una transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  a bajas temperaturas y presiones (por debajo de  $293^\circ\text{C}$  y 2 MPa) que dan lugar a una expansión de la red de un 3.4%. Este hecho genera estrés mecánico, dando lugar a defectos e incluso roturas que reducen el tiempo de vida de estas membranas [64, 65]. Por ello, el empleo de este tipo de membranas a temperatura ambiente o similar está limitado por la estabilidad del *film* de paladio, por lo que su uso en la reacción de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  está limitado a unas pocas horas.

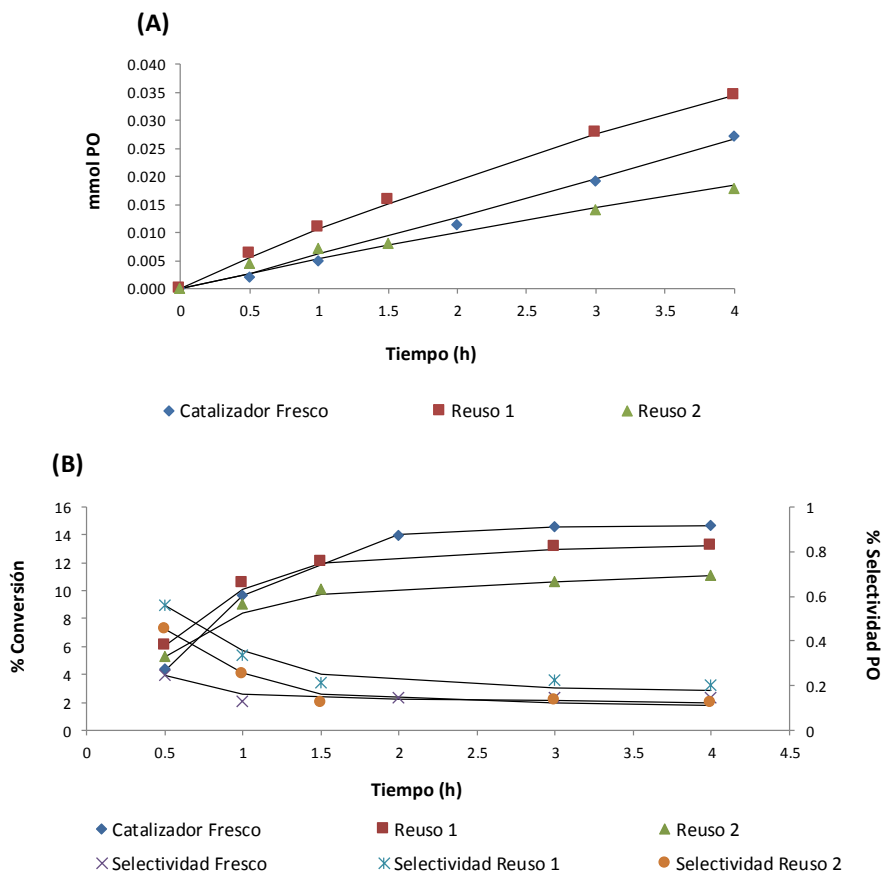
Una posible alternativa podría ser el empleo de los soportes asimétricos de alúmina como *difusores catalíticos*, aprovechando las ventajas de estos sistemas. En concreto, el uso de estos soportes como difusores se basa en la idea de suministrar el  $\text{O}_2$  disuelto en fase líquida y el  $\text{H}_2$  en fase gas a través del soporte. De esta forma, la fase líquida saturada de  $\text{O}_2$  y propileno, suministrada a presión atmosférica, difunde a través de la estructura porosa del soporte, mientras que el  $\text{H}_2$  se suministra a presión y genera la interfase gas-líquido en el interior del mismo [195-197], aumentando el tiempo de vida del paladio al trabajar en estas condiciones (Figura 4.57).



**Figura 4.57.** Esquema de reacción gas-líquido llevada a cabo en un reactor de membrana empleado como difusor catalítico. La interfase gas/líquido se sitúa en el interior del soporte mediante la aplicación de una sobrepresión en la parte externa, donde se encuentra la fase gaseosa. Imagen adaptada de la referencia [197]

El empleo de soportes tubulares de alúmina como *difusores catalíticos* en los que se depositan pequeñas nanopartículas de paladio, se puede relacionar con el concepto empleado por Paunovic y col. [198, 199] de micro-reactores capilares. En concreto, la elevada área superficial del soporte, fruto de la presencia de micro-canales de distinta porosidad, permite eliminar rápidamente el calor generado en las reacciones químicas llevadas a cabo, evitando de forma eficiente la formación de “puntos calientes” en el interior del sistema. Además, la presencia de un disolvente líquido (metanol en nuestro caso) permite la separación del gas en pequeñas burbujas de reducido volumen que evitan la propagación del calor. Por otra parte, la cantidad de paladio depositada es muy pequeña y está siempre en contacto con una fina capa líquida que impide la generación de reacciones en cadena no deseadas [200]. Aunque este tipo de membranas no separan físicamente  $O_2$  e  $H_2$ , se han empleado con éxito en la síntesis directa de  $H_2O_2$  a partir de  $H_2$  y  $O_2$  [62, 201], demostrando la viabilidad y seguridad del sistema.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, como primera prueba catalítica, empleamos la membrana bifuncional para llevar a cabo la reacción. Este tipo de membrana, obtenida mediante la deposición de nanopartículas de paladio seguida de crecimiento de una membrana zeolítica, ha sido empleada como un difusor catalítico. La reacción fue llevada a cabo en presencia de 6 ppm de NaBr, pero en ausencia de ácidos en el medio de reacción (Figura 4.58), siguiendo la configuración IA (Figura 4.54).



**Figura 4.58.** (A) Actividad catalítica de la membrana MS2, (B) selectividad de la membrana MS2 para la obtención directa de PO a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ* en fase gas-líquido.

Los resultados obtenidos muestran como, efectivamente, este tipo de membranas son capaces de generar PO en fase gas-líquido, siendo, además, reutilizables, alcanzando niveles de producción del mismo orden de magnitud. Sin embargo, el propano, producto de hidrogenación del propileno, resulta ser el producto mayoritario de la reacción, dada la elevada capacidad del paladio para dar lugar a reacciones de hidrogenación, obteniendo selectividades de PO por debajo del 1%.

Como ya se discutió con anterioridad, una posible solución podría consistir en aumentar la concentración de  $\text{O}_2$  en la mezcla de reacción, con el fin de aumentar la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No obstante, es importante tener en cuenta que en las condiciones de



reacción empleadas estamos limitados por la solubilidad de los gases en el disolvente, siendo la solubilidad del propileno en metanol dos órdenes de magnitud superior respecto al  $H_2$  y al  $O_2$ , por lo que si burbujecemos juntos  $O_2$  y propileno en metanol, este último siempre será el reactivo mayoritario [202].

Por lo tanto, dado que la concentración de  $O_2$  en el metanol está limitada a la solubilidad del gas en el disolvente, decidimos suministrar el  $O_2$  de forma conjunta con el  $H_2$  en proporciones por debajo del límite de explosividad con el fin de aumentar las relaciones  $R_{O_2/H_2}$  y  $R_{O_2/C_3H_6}$ .

Por otra parte, es importante tener en cuenta que la ausencia de una membrana densa favorece que la disolución metanólica que circula por el interior de la membrana bifuncional humedezca también la parte externa. Eso implicaría que la deposición de nanopartículas metálicas en la parte externa o la parte interna del soporte afectaría a los resultados catalíticos. Por ello, preparamos otra membrana basada en la deposición de *seeds* de paladio en la parte externa del soporte seguido de la formación de una membrana de TS-1 en la parte interna (MS3). Esta membrana, junto a la preparada anteriormente con los *seeds* en la parte interna (MS2) se emplearon tanto en la configuración A (suministro de  $H_2$  por la parte externa y  $O_2$  junto al propileno disueltos en metanol) como en la configuración B (suministro conjunto de  $H_2$  y  $O_2$  por la parte externa y propileno disuelto en metanol).

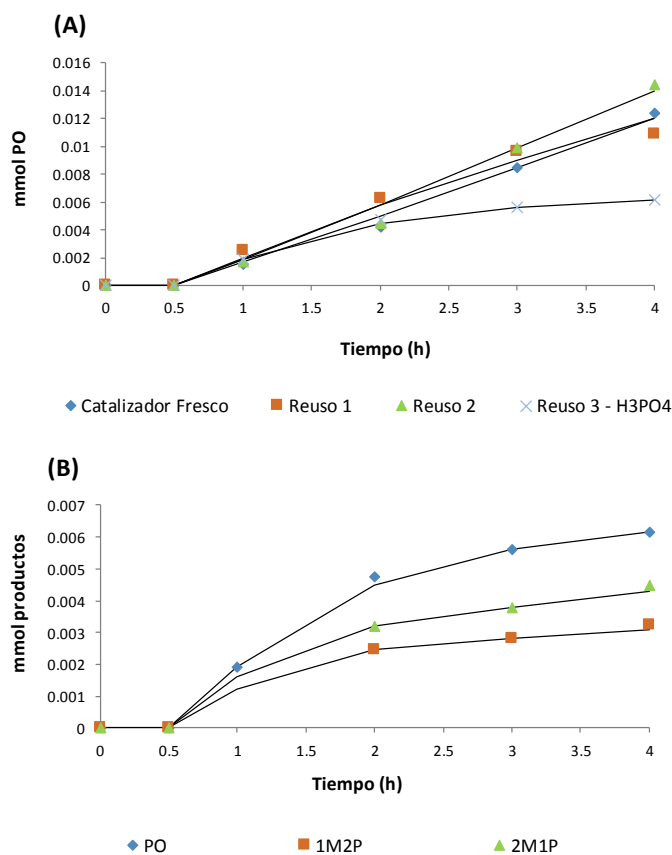
Los datos obtenidos, mostrados en la Tabla 4.8, reflejan como las configuraciones IIA y IIB no permiten la obtención de PO. En estas condiciones de reacción, en las que  $H_2$  y  $O_2$  son suministrados juntos y están en contacto permanente, estamos obligados a emplear mezclas  $H_2/O_2$  de relación 3:97, para estar por debajo del límite inferior de inflamabilidad, siendo la formación de  $H_2O_2$  muy limitada, con lo cual no se observa la formación de PO. Por otro lado, las configuraciones IA y IB sí producen PO, aunque el producto mayoritario de la reacción sigue siendo el propano (datos no mostrados). Destaca también la observación experimental de que la producción de PO es mayor en el caso en que las nanopartículas de paladio se encuentran en la parte externa, es decir, directamente en contacto con el  $H_2$  en fase gas. En este sentido, cuando las nanopartículas de paladio se encuentran en la parte interna, el  $H_2$  llega a ellas en forma de pequeñas burbujas o directamente en disolución, por lo que la interacción paladio-hidrógeno es menor. Los resultados experimentales podrían estar por tanto relacionados con el estado de oxidación del paladio, teniendo en cuenta los resultados que discutimos en el capítulo de producción de PO en condiciones batch, donde ya observamos que aquellos catalizadores en los que el paladio no estaba reducido, eran poco efectivos en la generación de PO.

**Tabla 4.8.** Resultados obtenidos en la producción de PO con las membranas MS2 y MS3 empleadas en distintas configuraciones. IA: Paladio *seeds* interno, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> separados, IB: Pd *seeds* externo, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> separados, IIA: Pd *seeds* interno, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> juntos y IIB: Pd *seeds* externo, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> juntos.

Membrana	Tipo de Membrana	mmol <sub>PO</sub> /h (mmol <sub>PO</sub> /g <sub>Pd</sub> .h) <sup>a</sup>			
		IA	IB	IIA	IIB
<b>MS2</b>	Pd Seeds Interno	6.75·10 <sup>-3</sup> (0.308)	-	0	-
<b>MS3</b>	Pd Seeds Externo	-	0.033 (3.275)	-	0

(a) Resultados obtenidos a 4 horas de reacción

Los resultados obtenidos con las membranas MS2 y MS3, si bien demuestran la posibilidad de formar PO en fase gas-líquido, vuelven a mostrar una elevada selectividad para la formación de propano. En todos los casos se observa una baja productividad para la formación de PO, consecuencia a su vez de la baja obtención de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reactivo intermedio de nuestra reacción. Aunque la adición de ácidos podría aumentar la estabilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y por tanto mejorar su producción, éstos influirían negativamente en la estabilidad del PO, por lo que hasta ahora siempre hemos evitado su empleo. Sin embargo, resultados previos [191] mostraron que el empleo de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como estabilizante del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría ser una alternativa, teniendo en cuenta la menor degradación del PO. Por ello, estudiamos la influencia de la adición de este ácido en la formación de PO con una membrana de seeds de paladio externo empleando la Configuración IB, ya que es la combinación que mejor productividad de PO ha mostrado durante las pruebas experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.59.



**Figura 4.59.** (A) Reutilización de la membrana MS4, (B) detalle de los productos de reacción del reuso 3, en condiciones ácidas

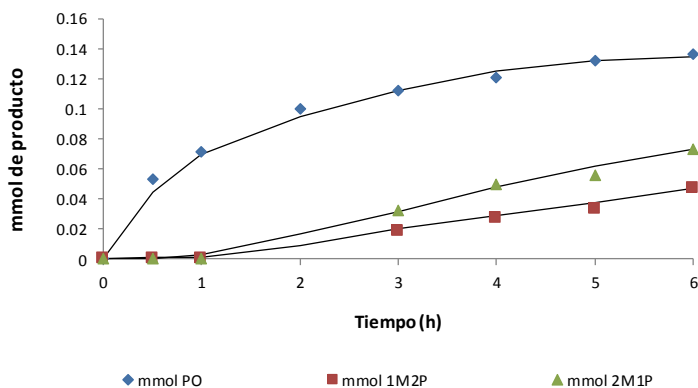
En un primer momento, estudiamos la actividad catalítica así como la reusabilidad de la membrana de seeds de paladio MS4, empleada como un difusor catalítico. Los resultados obtenidos (Figura 4.59 A) son similares a los obtenidos previamente con MS2, observando una producción de PO estable durante los 3 primeros usos, siendo, sin embargo, el propano una vez más el producto mayoritario. A continuación, llevamos a cabo un tercer reuso en presencia de una concentración 0.1M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que ha mostrado ser efectiva para la estabilización de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [186]. Los resultados muestran (Figura 4.59 B) como 1M2P y, en especial, 2M1P se obtienen de manera conjunta al PO desde el principio, siendo la cantidad total de estos tres compuestos similar a la concentración de PO obtenida en ausencia de ácido. La distribución de los productos de apertura de anillo es además coherente con

resultados publicados por otros grupos de investigación [203] que muestran que el PO da lugar a mayor proporción de 2M1P en presencia de un pH ácido y mayor proporción de 1M2P en presencia de un pH básico. Por lo tanto, los resultados indican que la adición de una concentración 0.1M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  no sólo no da lugar a una mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sino que además influye negativamente en la producción de PO, ya que provoca su descomposición.

#### 4.4.5.2.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de *films* de paladio

Las membranas empleadas hasta ahora en condiciones gas-líquido han sido utilizadas únicamente como difusores catalíticos, no ejerciendo el soporte ningún impedimento para el transporte de  $\text{H}_2$ , por lo que podemos decir que éste no se suministra al medio de reacción de una forma controlada. Como alternativa, decidimos estudiar el empleo de las configuraciones IA y IB en presencia de una membrana bifuncional obtenida mediante la deposición de una membrana zeolítica sobre una membrana densa de paladio, como las que se describen al comienzo de este capítulo (Apartado 4.4.1). De esta forma, el suministro de  $\text{H}_2$  se hará lentamente, estando condicionado a la permeabilidad de la membrana metálica, evitando *a priori* la formación tan elevada de propano, consiguiendo mejorar la eficiencia del proceso.

Con esta idea sintetizamos la membrana M11, basada en la deposición de una membrana de TS-1 sobre una membrana densa de paladio. Este tipo de membrana bifuncional permitiría la separación física de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , siendo empleada en las condiciones de reacción que se detallan en la parte experimental, en presencia de 6 ppm de NaBr y en ausencia de ácidos en el medio de reacción. Los resultados obtenidos con esta membrana M11 (Tabla 4.9 y Figura 4.60) muestran una producción de PO superior a la producción obtenida mediante el empleo de la membrana MS2 (Figura 4.58), en la que sólo teníamos nanopartículas de paladio en forma de *seeds* en la parte interna del soporte. Sin embargo, a pesar de la presencia de una membrana densa de paladio, la formación de propano sigue siendo la reacción principal (datos no mostrados). Teniendo en cuenta que el contenido de paladio de la membrana M11 (65 mg) es también superior al de MS2 (22 mg), comparamos sus productividades a 4h (medida en  $\text{mmol}_{\text{PO}}/\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{h}$ ), obteniendo los valores de 0.473 para M11 y 0.308 para MS2, por lo que podemos concluir que el empleo de la membrana de Pd *film* resulta más eficiente cuando la especie metálica se encuentra en la parte interna.



**Figura 4.60.** Actividad catalítica de la membrana M11.

Por otra parte, se ha confirmado que el empleo del soporte como difusor catalítico ha mostrado una mayor eficiencia de producción de PO en aquellos casos en que las nanopartículas de paladio se encuentran en la parte externa del soporte de alúmina (Tabla 4.8, membrana MS3). Teniendo esto en cuenta y de forma análoga a las membranas en las que empleamos *seeds* de paladio, sintetizamos una membrana de paladio densa en la parte externa del soporte de alúmina, mientras que la membrana de TS-1 se depositó en la parte interna (M14). Una vez preparada la membrana, se probó en la reacción de epoxidación de propileno a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ*, tanto con la configuración IB como con IIB (Tabla 4.9).

**Tabla 4.9.** Resultados obtenidos en la producción de PO con las membranas M11 y M14 empleadas en distintas configuraciones. IA: Paladio *film* interno,  $H_2$  y  $O_2$  separados, IB: Pd *film* externo,  $H_2$  y  $O_2$  separados, IIA: Pd *film* interno,  $H_2$  y  $O_2$  juntos y IIB: Pd *film* externo,  $H_2$  y  $O_2$  juntos.

Membrana	Tipo de Membrana	mmol <sub>PO</sub> /h (mmol <sub>PO</sub> /g <sub>Pd</sub> .h) <sup>a</sup>			
		IA	IB	IIA	IIB
M11	Pd <i>Film</i> Interno	0.030 (0.473)	-	0	-
M14	Pd <i>Film</i> Externo	-	6.20·10 <sup>-3</sup> (0.044)	-	0

(a) Resultados obtenidos a 4 horas de reacción

Los resultados muestran como, al igual que en el caso en que empleábamos *seeds* de paladio, la configuración IIB no permite la obtención de PO. En estas condiciones, se

buscaba incrementar la proporción de  $O_2$  en la mezcla de reacción mediante el suministro conjunto de  $O_2$  e  $H_2$ . Sin embargo, para poder hacer esto, debemos trabajar con concentraciones  $H_2:O_2$  de 3:97 para evitar la formación de mezclas explosivas, siendo una concentración demasiado baja para generar  $H_2O_2$  en las condiciones de reacción probadas.

Destaca también el resultado obtenido con la membrana M14, en la que la membrana densa de paladio se encuentra en la parte externa, mostrando una baja producción de PO, al contrario que en el caso de la membrana MS4, en la que teníamos *seeds* de paladio en la parte externa del soporte. El motivo más factible para esta observación experimental podría radicar en las propiedades de la fase metálica activa en cada caso. En concreto, en el caso de la membrana MS3, las nanopartículas de paladio se encuentran dispersas en la parte externa del soporte, no sólo en la parte superficial, sino que es muy probable que parte de ellas se encuentren en el interior de los canales del soporte de alúmina. Por ello, las moléculas de  $O_2$  e  $H_2$  reaccionarían sobre las nanopartículas de paladio en toda la estructura del soporte, alcanzando la membrana zeolítica y formando PO (Figura 4.57). Sin embargo, en el caso de la membrana M14, tenemos una membrana densa de paladio situada en la parte externa del soporte, por lo que las posibles moléculas de  $H_2O_2$  formadas tienen que atravesar el soporte para acceder a la TS-1, aumentando las probabilidades de que el  $H_2O_2$  se descomponga formando  $H_2O$ , dificultando la formación de PO. Los mejores resultados obtenidos con la membrana M11, en la que las dos fases activas (paladio y TS-1) están en estrecho contacto, avalarían esta hipótesis.

En definitiva, durante el desarrollo de este capítulo hemos estudiado diferentes condiciones de reacción, así como configuraciones de membrana más adecuadas para la síntesis de óxido de propileno a partir de  $H_2O_2$  generada *in-situ*. Las pruebas catalíticas realizadas hasta el momento muestran que la deposición de paladio, tanto en forma de nanopartículas metálicas como en forma de membrana densa, seguido de la deposición de una membrana zeolítica, permite la obtención de sistemas catalíticos bifuncionales capaces de generar PO mediante el empleo de  $H_2O_2$  producida en el propio proceso de reacción. Por otro lado, podemos también concluir que el suministro separado de  $H_2$  y  $O_2$  permite optimizar los resultados catalíticos, a la vez que trabajamos en condiciones de reacción más seguras gracias a las propiedades físico-químicas de las membranas bifuncionales. En concreto, en el caso en el que el sistema se emplee como difusor catalítico, los mejores resultados se obtienen cuando las nanopartículas metálicas se depositan en la parte externa, directamente en contacto con una atmósfera de  $H_2$ . Por otra parte, en el caso del empleo de membranas de paladio densas, los mejores resultados se obtienen cuando éstas se encuentran directamente en contacto con la membrana zeolítica. A pesar de todo, el producto mayoritario de la reacción siempre fue propano, fruto de la elevada actividad del paladio en reacciones de hidrogenación de alquenos, consumiendo el  $H_2$  del medio e

impidiendo la formación de grandes cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , afectando negativamente a la eficiente de producción de PO.

## 4.5 – Trabajo futuro - Alternativas

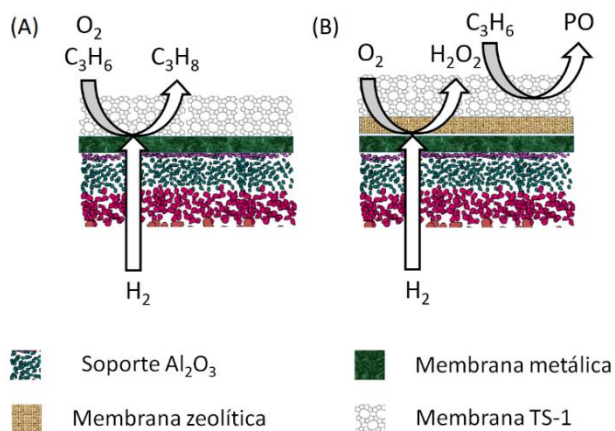
El objetivo del presente capítulo consiste en la obtención de óxido de propileno a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , generada *in-situ*, mediante el empleo de membranas bifuncionales, las cuales son obtenidas mediante la deposición de una membrana de TS-1 sobre un *film* metálico. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran una elevada capacidad del sistema para generar propano a partir de propileno, tal y como se ha reflejado en los apartados anteriores. El motivo radica en la presencia de paladio, un metal conocido no sólo por su capacidad de obtener  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  [58-62], sino también por su elevada actividad para llevar a cabo reacciones de hidrogenación [170, 171], consumiendo además hidrógeno y reduciendo las posibilidades de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el curso de la reacción. Para evitar esto, continuamos trabajando en futuras alternativas relacionadas con la preparación de membranas más selectivas trifuncionales, así como en la obtención de membranas Pd/Ag más estables y activas. Estas incipientes líneas de investigación, recién iniciadas, se detallan a continuación.

### 4.5.1 – Membranas trifuncionales

El objetivo de esta propuesta consiste en desarrollar una membrana que permitiera el acceso de las moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  a la superficie del paladio para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero que impidiera, al mismo tiempo, el acceso de la molécula de propileno. De esta forma, no sería posible la reacción entre  $\text{H}_2$  y propileno, evitando la formación de propano, aumentando, en gran medida, la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para ello, se podrían diseñar membranas trifuncionales, basadas en la deposición de una membrana zeolítica intermedia entre el *film* de paladio y la membrana de TS-1 (Figura 4.61). Esta membrana intermedia debería tener un tamaño de poro que permitiera tanto el acceso de  $\text{O}_2$  a la superficie del paladio como la salida del  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado *in-situ*, pero que impidiera selectivamente el acceso de propileno. Así, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  formada podría acceder a la TS-1, donde en presencia de propileno reaccionaría para obtener óxido de propileno.

Siguiendo esta idea, se decidió estudiar diferentes zeolitas que pudieran ser empleadas con este propósito. En concreto, nos centramos en los clatrasiles, materiales zeolíticos altamente silíceos cuyas cavidades se encuentran conectadas por canales muy reducidos de 6 miembros (6 MR), estando su capacidad de intercambio restringida a moléculas de pequeño tamaño [204, 205]. Entre todos ellos, nos centramos en los materiales dodecasil 3R (DD3R), dodecasil 1H (D1H) e hidroxí-sodalita (H-SOD).

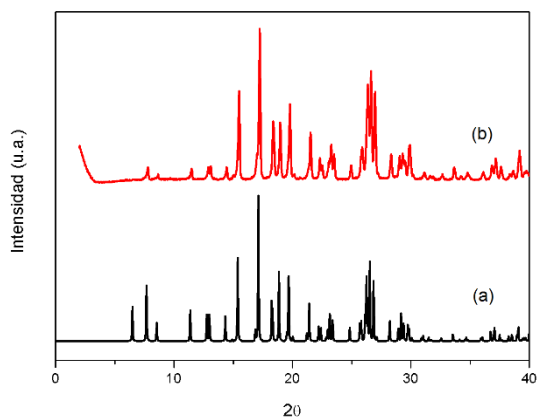




**Figura 4.61.** Concepto de membrana trifuncional diseñada para minimizar la producción de propano (A) Membrana bifuncional desarrollada durante esta tesis, (B) membrana trifuncional alternativa.

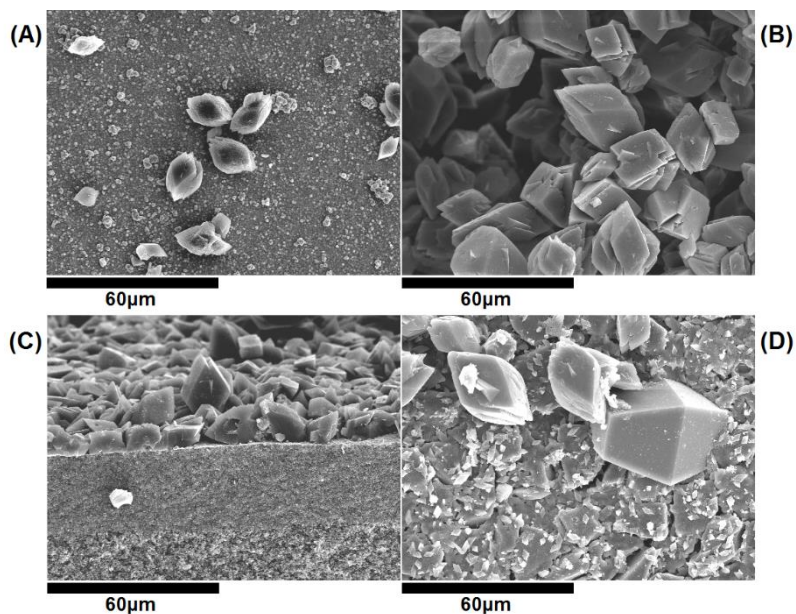
#### 4.5.1.1 – Dodecasil 3R (DD3R)

Una de las opciones para el desarrollo de este tipo de membranas trifuncionales es el empleo de la zeolita DD3R como membrana intermedia. Este clatrasil, el único con un sistema de canales de 8, 6, 5 y 4 miembros [206], posee una estructura de tipo DDR (siguiendo el código IZA [207]) con un diámetro de poro de 0.36x0.43 nm. Estas propiedades han promovido su empleo para la purificación de  $H_2$  en mezclas que contienen  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , etc. [125, 208], por lo que la utilización de esta zeolita podría *a priori* impedir o reducir el acceso de la molécula de propileno a la superficie del paladio, teniendo en cuenta que el diámetro de ésta molécula es de 0.45 nm [13]. Es por ello que empleamos el procedimiento descrito en la parte experimental (Apartado 4.3.2.4.1) para la síntesis de la zeolita DD3R. Una vez obtenido el material DD3R, se empleó el procedimiento de *dip-coating* asistido por polímero, seguido de crecimiento secundario para la deposición de una membrana zeolítica tipo DD3R sobre el *film* de paladio. Una vez sintetizada la zeolita DD3R fue caracterizada mediante difracción de RX y se comparó con una muestra de referencia, confirmándose la obtención de la fase deseada (Figura 4.62).



**Figura 4.62.** Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DD3R [209] y (b) zeolita DDR en polvo sintetizada durante esta tesis.

Posteriormente, la zeolita DD3R fue empleada para la obtención de una membrana homogénea sobre un *film* metálico, empleando el procedimiento descrito en la parte experimental. La morfología obtenida fue estudiada mediante microscopía SEM y se muestra en la Figura 4.63.



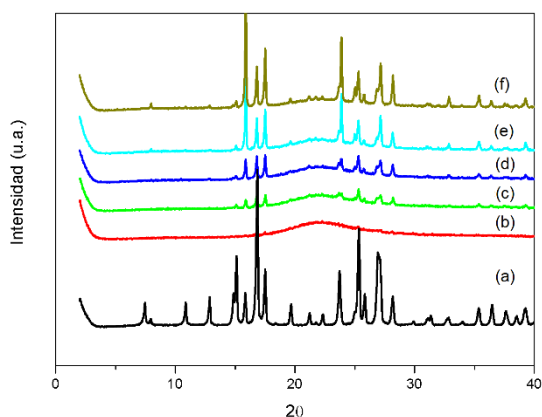
**Figura 4.63.** Imágenes SEM de la membrana DD3R@Pd *film*. (A) Vista superior, parte interna, tras *dip-coating* asistido por polímero, (B) y (C) vista superior y de perfil de la parte interna, tras crecimiento secundario, y (D) vista superior, parte externa, tras crecimiento secundario.

Las fotografías muestran un pobre recubrimiento del *film* metálico mediante *dip-coating* asistido por polímero (Figura 4.63 A), posiblemente por el elevado tamaño de los cristales de DD3R obtenidos en el polvo, los cuales superan, en algunos casos, 20  $\mu\text{m}$  de tamaño. Sin embargo, después de someter la membrana a condiciones de crecimiento secundario, se observa la presencia de una gran cantidad de cristales, aunque sin apreciar intercrecimiento entre ellos, formando una capa de espesor variable, mucho mayor que el del *film* metálico. Además, se detecta también la presencia de una elevada cantidad de cristales en la parte externa, a pesar de que ésta no había estado en contacto con la disolución de *dip-coating*.

Por lo tanto, la metodología empleada para la deposición de la membrana de DD3R sobre el *film* metálico no parece resultar completamente satisfactoria, pues da lugar a una capa zeolítica heterogénea con un espesor mucho mayor al del *film* metálico, lo que podría dar lugar a una gran resistencia al flujo al ser utilizada en condiciones de reacción.

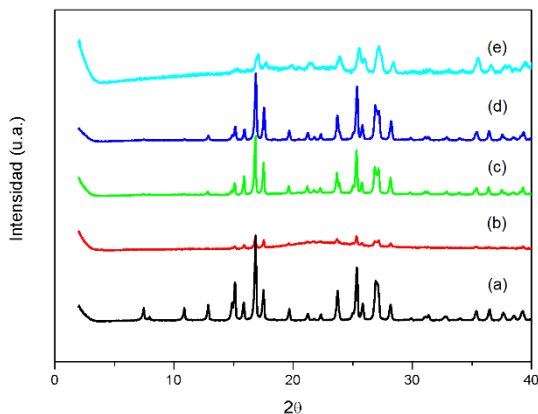
#### 4.5.1.2 – Dodecasil-1H (D1H)

Los resultados para la deposición de una membrana de tipo DD3R sobre un *film* metálico muestran la obtención de una membrana de elevado espesor que no resultaría adecuada para los objetivos del presente trabajo. Por ello, se decidió estudiar la deposición de una membrana de D1H, un material zeolítico también de porosidad reducida [126] que posee una estructura tipo DOH con un sistema de canales de 6, 5 y 4 miembros, que lo convierten, *a priori*, en un candidato óptimo para desarrollar una membrana trifuncional. Al igual que en el caso anterior, primero sintetizamos la zeolita en polvo (siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.3.2.4.2) y, a continuación, se estudió la formación de una membrana de este material sobre un *film* metálico de paladio. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el material DD3R, en el que obtuvimos cristales de elevado tamaño, se redujo el tiempo de síntesis de la zeolita D1H para obtener menor tamaño de cristal y llevar a cabo la etapa de crecimiento secundario. En la Figura 4.64 se muestran los difractogramas de RX de D1H obtenidos a distintos tiempos de síntesis.



**Figura 4.64.** Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DOH [210]. (b), (c), (d), (e) y (f) Corresponden a 1, 2, 3, 4 y 5 días de síntesis, respectivamente.

A través de los difractogramas obtenidos se observa la evolución en la cristanilidad del material a distintos tiempos de síntesis. Aunque el material obtenido a 5 días sigue mostrando una señal ancha alrededor de  $20^\circ 2\theta$  que indicaría la contribución de fases de muy baja cristanilidad, el empleo de este material como cristales de siembra podría permitir reducir el tiempo de síntesis de la zeolita, conservando todavía una elevada cristanilidad [211]. Teniendo en cuenta esta idea, se empleó el material obtenido a los 5 días de síntesis para llevar a cabo el *dip-coating* asistido por polímero, seguido de crecimiento secundario sobre un *film* de paladio (Figura 4.65).

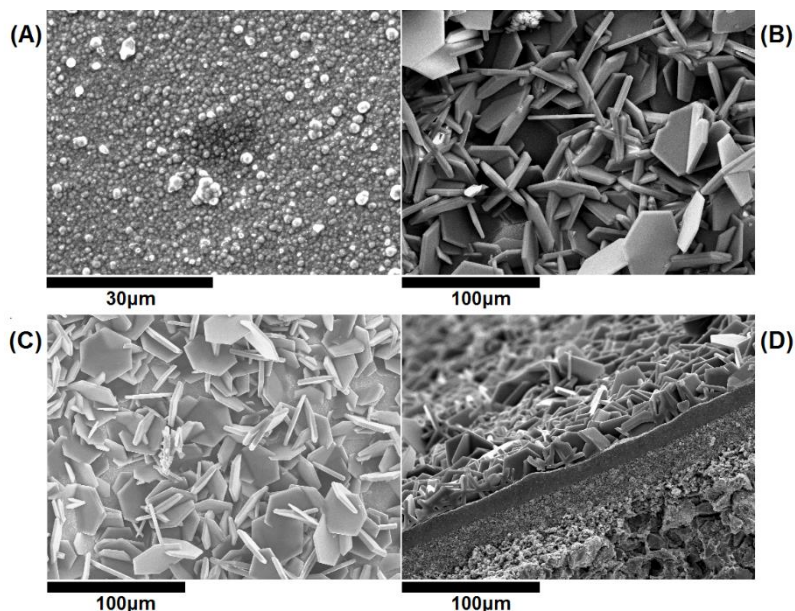


**Figura 4.65.** Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DOH [210]. (b), (c) y (d) Corresponden a RX del polvo de D1H obtenido tras 1, 2 y 3 días de síntesis, respectivamente. (e) RX de la membrana de D1H@Pd *film* tras 3 días de síntesis. En todos los casos se utilizó durante el proceso de síntesis un 0.2% p/p de cristales de siembra de una muestra D1H previamente obtenida a 5 días de síntesis.

Como se muestra en la figura, el empleo de los cristales de D1H para llevar a cabo el *dip-coating* asistido por polímero permite reducir el tiempo de síntesis de la zeolita D1H a 2-3 días (Figura 4.65 C y D). Por otra parte, la Figura 4.65 E muestra el difractograma de RX de la membrana D1H@Pd obtenida tras 3 días de síntesis. Es importante remarcar la ausencia de picos de difracción correspondientes al paladio o al soporte de alúmina, lo que sugiere la formación de una membrana de D1H de elevado espesor y alta cristanilidad que impida la detección de las señales de difracción del paladio y de la alúmina.

De forma similar al caso anterior, también se caracterizó la membrana de D1H mediante microscopía SEM (Figura 4.66). Las imágenes muestran que el empleo de la técnica de *dip-coating* asistido por polímero no permite una elevada deposición de cristales de D1H sobre la superficie del paladio (Figura 4.66 A). Por el contrario, la etapa de crecimiento secundario provoca una deposición no controlada de grandes cristales de D1H con orientación aleatoria, no llegando a formar una membrana densa, detectándose además, la presencia de zonas sin recubrir, tanto después de 2 días como después de 5 días de síntesis. Por otra parte, la Figura 4.66 D permite apreciar en detalle el espesor de la capa zeolítica, muy superior al espesor del *film* de paladio, al igual que pasaba en el caso de la membrana de zeolita DD3R. Igualmente, se observa la presencia de fase zeolítica debajo del *film* de paladio, ocupando los intersticios de las partículas del soporte de alúmina, consecuencia del crecimiento no controlado de la membrana.

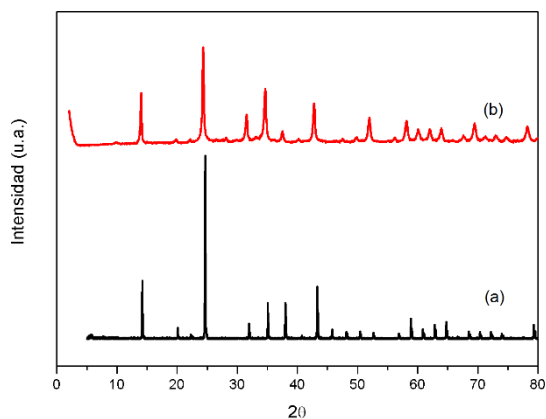
Por tanto, la síntesis de una membrana de D1H sobre un *film* de paladio mediante esta metodología da lugar a una deposición no controlada y heterogénea de cristales poco intercrecidos entre sí, detectándose adicionalmente zonas en las que la zeolita no recubre la superficie metálica, no siendo una metodología completamente adecuada para la preparación de membranas trifuncionales.



**Figura 4.66.** Imágenes SEM de la membrana D1H@Pd *film*. (A) Vista superior, parte interna, tras *dip-coating* asistido por polímero, (B) y (C) vista superior de la parte interna, tras crecimiento secundario de 2 y 5 días, respectivamente y (D) vista de perfil, parte interna, tras crecimiento secundario de 5 días.

#### 4.5.1.3 – Hidroxi-sodalita (H-SOD)

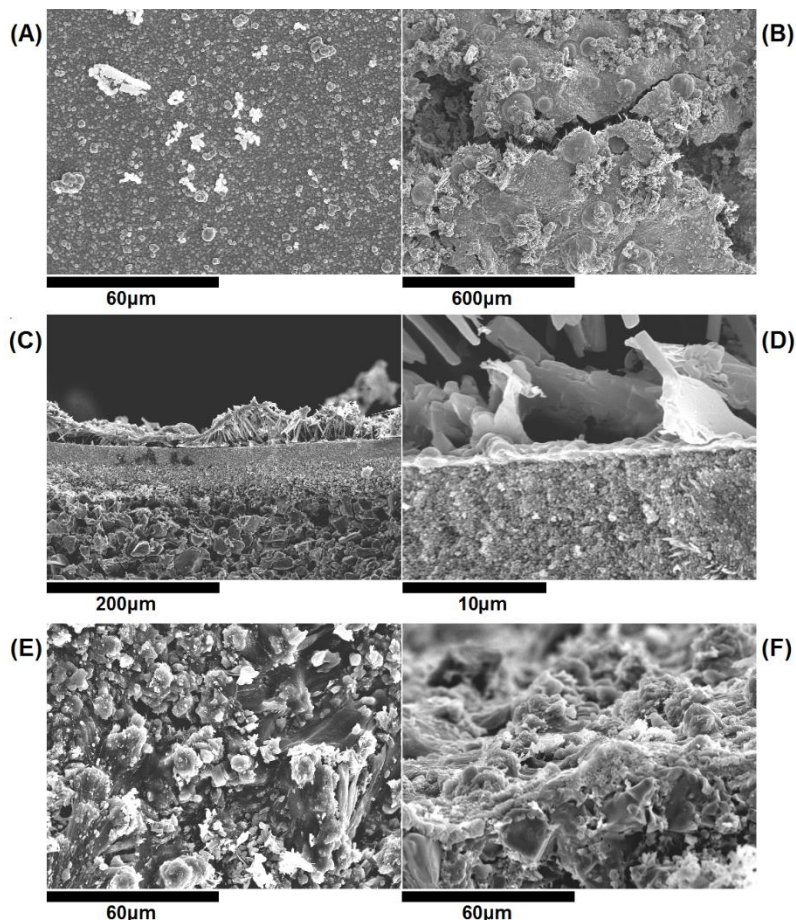
Por último, también se estudió la deposición de membranas de H-SOD sobre la superficie de paladio. Esta zeolita posee anillos estructurales formados por 6 miembros con un diámetro de 0.265 nm [212], permitiendo que solo moléculas muy pequeñas, tales como helio (0.26 nm), amoníaco (0.25 nm) o agua (0.265 nm), puedan acceder a su interior. Considerando el tamaño de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.25 nm de diámetro y 0.28 nm de longitud) [213, 214], la zeolita H-SOD permitiría el acceso a las moléculas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero impediría el paso de propileno. Al igual que en los casos anteriores, primero sintetizamos la zeolita en polvo (procedimiento descrito en el apartado 4.3.2.4.3) y, a continuación, estudiamos la formación de una membrana de este material sobre un *film* metálico. En la Figura 4.67 se muestra el espectro de difracción de RX de la zeolita H-SOD obtenida.



**Figura 4.67.** Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo SOD [215] y (b) H-SOD en polvo sintetizada durante esta tesis.

Una vez sintetizada la zeolita se empleó como *seeds* para llevar a cabo la deposición de la membrana de H-SOD sobre un *film* metálico, empleando la técnica de *dip-coating* asistido por polímero. Desafortunadamente, al igual que en los dos casos anteriores, esta técnica no permite una deposición homogénea de cristales de H-SOD sobre el *film* de paladio (Figura 4.68 A), detectándose la presencia puntual de cristales aglomerados, mientras que la mayoría del paladio se encuentra sin recubrir. Además, la técnica de crecimiento secundario da también lugar al crecimiento no controlado de una membrana heterogénea (Figura 4.68 B), siendo posible detectar zonas con *cracks* y defectos. Al mismo tiempo, se observa una pobre adhesión de la membrana zeolítica sobre el *film* metálico, habiendo zonas donde la zeolita y el paladio parecen repelerse (Figura 4.68 C y D). Por otra parte, se observan cristales zeolíticos fuertemente adheridos en la parte externa del soporte de alúmina, a pesar de no haber estado en contacto con la disolución del *dip-coating* (Figura 4.68 E y F).

Estas observaciones experimentales confirman, una vez más, que la deposición de membranas zeolíticas está fuertemente condicionada por las propiedades físico-químicas del soporte, el cual puede afectar tanto a la formación de la membrana como a la fase zeolítica que finalmente se forme sobre el mismo [216].



**Figura 4.68.** Imágenes SEM de la membrana H-SOD@Pd *film*. (A) Vista superior, parte interna, tras *dip-coating* asistido por polímero, (B) vista superior de la parte interna, tras crecimiento secundario, (C) y (D) vista de perfil, parte interna, (E) y (F) vista superior y de perfil de la parte externa, tras crecimiento secundario.

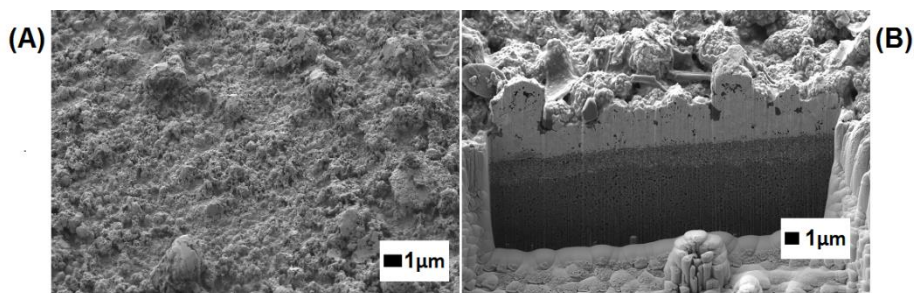
Por lo tanto, la metodología empleada hasta el momento tampoco permite la deposición controlada y homogénea de una membrana de H-SOD sobre un *film* metálico. No obstante, sigue siendo necesario continuar en el futuro este estudio para la obtención de membranas trifuncionales, las cuales permitirían mantener separados el *film* de paladio del propileno mediante la deposición de una membrana adicional de zeolita de tamaño de poro reducido que evitaría la formación de propano en nuestra reacción.



#### 4.5.2 – Membranas de Pd/Ag

Otra posible alternativa para mejorar los resultados obtenidos consistiría en la síntesis de membranas basadas en la aleación de paladio con otros metales. Como ya comentamos en la introducción, la aleación del paladio con otros metales permite reducir tanto la temperatura crítica para la transición de fase del paladio [67-69] como el estrés mecánico que provocan las distintas transiciones durante los ciclos de absorción-desorción de  $H_2$ , por lo que también se aumenta la estabilidad y reusabilidad del *film* metálico [70-72]. Por otra parte, tanto los catalizadores de plata [217, 218] como los catalizadores de plata/paladio [219, 220] tienen menor actividad que el paladio en distintas reacciones de hidrogenación, por lo que la presencia de plata podría reducir la formación de propano. Por todo ello, decidimos estudiar la síntesis y propiedades de permeación de membranas bifuncionales obtenidas mediante la aleación de paladio y plata [74, 75], las cuales, *a priori*, deben ser más estables que las de paladio, además de exhibir una mayor permeación de  $H_2$  y ser también capaces de generar peróxido de hidrógeno a partir de  $H_2$  y  $O_2$  [76].

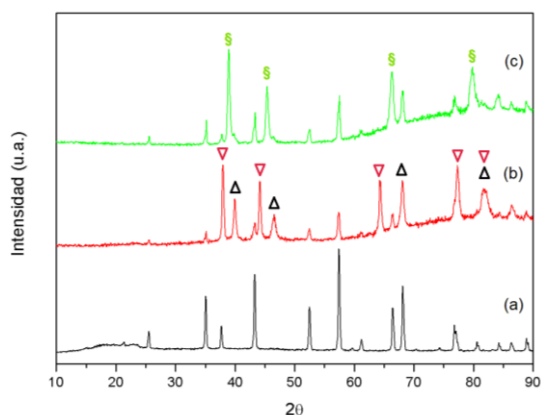
La preparación de este tipo de membranas se llevó a cabo igualmente a través del método de *electroless plating*, mediante la deposición conjunta de paladio y plata. En la Figura 4.69 se pueden observar las imágenes SEM de la membrana bimetálica Pd/Ag.



**Figura 4.69.** Imágenes SEM de la membrana de Pd/Ag@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M1B). (A) Vista superior, (B) imagen FIB-SEM, vista de perfil.

Como se puede apreciar en la imagen, las membranas de paladio/plata obtenidas mediante el método de *electroless plating* presentan una estructura diferente a las de paladio puro. Este tipo de estructura, conocida comúnmente como dendrítica [221], se observa con frecuencia cuando se usan aleaciones, estando caracterizada por la presencia de ramificaciones más o menos complejas dependiendo del proceso de síntesis y que afectan de forma significativa a las propiedades del material. Como consecuencia de este tipo de estructura, obtenemos un espesor variable, aunque dentro del rango de 1.8-3.5 μm, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.69 B.

Por otra parte, las señales de difracción de Pd [140] y de Ag [222] son reconocibles en el difractograma de rayos X de la membrana sin calcinar. Sin embargo, tras la calcinación llevada a cabo con el programa descrito en la Figura 4.20, estos picos de difracción desaparecen, observándose otros que se asignan a la aleación Pd/Ag [74, 223], confirmando la obtención de la membrana deseada. En la actualidad se han iniciado estudios experimentales, tanto de permeación como catalíticos, con este tipo de membranas.



**Figura 4.70.** Difractogramas de rayos X de (a) soporte de alúmina, (b) membrana no calcinada de Pd/Ag depositada sobre la alúmina y (c) membrana de Pd/Ag calcinada. Los símbolos  $\Delta$ ,  $\nabla$ ,  $\S$  corresponden a la fase cristalina del Pd, Ag y Pd/Ag respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en el espectro (a), alrededor de  $20^\circ 2\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas.

## 4.6. Conclusiones

- Durante el presente capítulo hemos sintetizado y caracterizado catalizadores bifuncionales preparados mediante la deposición de membranas metálicas y zeolíticas sobre soportes tubulares de alúmina. La membrana metálica tiene la función de llevar a cabo la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , mientras que la membrana zeolítica tiene la función de generar PO a partir del  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*.
- La presencia de la membrana metálica, formada por paladio o aleaciones paladio-plata, permite separar  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , empleando concentraciones mayores de estos gases. La síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tendrá lugar en el lado de inyección del  $\text{O}_2$  y dependerá de la permeabilidad de la membrana y del flujo de  $\text{H}_2$  que permee a través de ésta.
- Se han preparado membranas bifuncionales en las que el paladio está en forma de *seeds*, por lo que el sistema actúa como un difusor catalítico, donde la función de la especie metálica es meramente catalítica. Este tipo de sistemas han sido solamente empleados en fase gas-líquido, donde su utilización se considera segura, gracias a las propiedades físicas de los canales microporosos que conforman la estructura del soporte de alúmina.
- Distintas condiciones de reacción han sido estudiadas, tanto en fase gas-gas como en fase gas-líquido, con el fin de maximizar la obtención de PO. Los resultados catalíticos obtenidos en ambos casos muestran una elevada actividad para la producción de propano, consumiendo  $\text{H}_2$ , lo que dificulta en gran medida la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por tanto, la producción de PO.
- Los mejores resultados se han obtenido en fase gas-líquido, inyectando  $\text{O}_2$  y propileno disueltos en metanol, mientras que el  $\text{H}_2$  se alimenta a través de la membrana. La presencia de haluros para mejorar la selectividad de producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , junto con la ausencia de ácidos que provocan la formación de productos de apertura de anillo, resultan indispensables en el proceso.
- Adicionalmente, también estudiamos el efecto de suministrar  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  desde el mismo lado de la membrana en concentraciones inferiores al límite de inflamabilidad, empleando *seeds* de paladio en lugar de membranas densas. Los resultados obtenidos muestran que el sistema no es capaz de generar PO cuando se emplean estas concentraciones, lo que confirma que el empleo de una membrana metálica mejora los resultados catalíticos, pues permite aumentar las concentraciones de reactantes a la vez que se trabaja en condiciones seguras.
- Una alternativa para mejorar los resultados catalíticos consistiría en la preparación de membranas trifuncionales, en las que una membrana zeolítica de tipo clatrasil puramente silíceo separaría físicamente la membrana de TS-1 del *film* metálico,

evitando el acceso del propileno a la superficie del paladio e inhibiendo su reacción de hidrogenación para la formación de propano.

- El empleo de membranas bimetálicas Pd/Ag se encuentra actualmente también en estudio. Las propiedades de estas membranas podrían mejorar los resultados catalíticos, teniendo en cuenta que las aleaciones paladio/plata presentan menor actividad en reacciones de hidrogenación.

## 4.7. Referencias

- [1] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1479-1489.
- [2] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [3] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 3-20.
- [4] D. Casanave, J. Giroir-Fendler, J. Sanchez, R. Loutaty, J.A. Dalmon, *Catal. Today* 25 (1995) 309-314.
- [5] A.M. Ramachandra, Y. Lu, Y.H. Ma, W.R. Moser, A.G. Dixon, *J. Membr. Sci.* 116 (1996) 253-264.
- [6] Y. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, Y.H. Ma, U. Balachandran, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 27-34.
- [7] M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, *Appl. Catal., B* 11 (1996) L19-L27.
- [8] A.D. Wiheeb, M.A. Ahmad, M.N. Murat, J. Kim, M.R. Othman, *Transp. Porous Media* 104 (2014) 133-144.
- [9] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications* 2nd Edition, Wiley & Sons LTD, 2004.
- [10] L.T.Y. Au, J.L.H. Chau, C.T. Ariso, K.L. Yeung, *J. Membr. Sci.* 183 (2001) 269-291.
- [11] G.W. Swift, D.B. Manley, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 301-307.
- [12] H. Jarvelin, J.R. Fair, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2201-2207.
- [13] B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, *Material Science of Membranes for Gas and Vapour Separation*, John Wiley & Sons, 2006.
- [14] M.A. Granato, T.J.H. Vlught, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 321-328.
- [15] D.H. Olson, M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, G.H. Kuehl, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 27-33.
- [16] D.H. Olson, X. Yang, M.A. Cambor, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11044-11048.
- [17] P.A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M.A. Cambor, *Chem. Commun.* (2003) 2114-2115.
- [18] International Zeolite Association (I.Z.A.), *Database of Zeolite Structures*, 2017, <http://www.iza-structure.org/databases/>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [19] D. Wu, R.A. Outlaw, R.L. Ash, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4990-4994.
- [20] J.C.S. Booth, M.L. Doyle, S.M. Gee, J. Miller, L.A. Scoltz, P.A. Walker, *International Association for Hydrogen Energy - Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, 1996, p. 2766.
- [21] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244-260.
- [22] S.N. Paglieri, J.D. Way, *Sep. Purif. Methods* 31 (2002) 1-169.
- [23] N.W. Ockwig, T.M. Nenoff, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078-4110.
- [24] B.K.R. Nair, J. Choi, M.P. Harold, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 67-84.
- [25] A.J. DeRosset, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 525-528.
- [26] R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 135-184.
- [27] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *Chem. Eng. Process.* 43 (2004) 1129-1158.
- [28] C. Casademont, G. Pourcelly, L. Bazinet, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 544-554.
- [29] Y.H. Kim, S.H. Moon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 169-178.

- [30] M.S. Kang, Y.J. Choi, S.H. Moon, J. Membr. Sci. 207 (2002) 157-170.
- [31] J. Coronas, J. Santamaria, Top. Catal. 29 (2004) 29-44.
- [32] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, Sep. Purif. Technol. 53 (2007) 171-177.
- [33] J.A. Ibañez, A. Hernández, F. Tejerina, Estudio del transporte mediado a través de membranas líquidas, Ediciones de la Universidad de Murcia, Murcia, 1987.
- [34] W. Albrecht, K. Kneifel, T. Weigel, R. Hilke, R. Just, M. Schossig, K. Ebert, A. Lendlein, J. Membr. Sci. 262 (2005) 69-80.
- [35] S. Loeb, S. Sourirajan, Advances in Chemistry American Chemistry Society, Washington, 1963.
- [36] R. Govind, D. Atnoor, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 591.
- [37] R.S. Souleimanova, A.S. Mukasyan, A. Varma, Sep. Purif. Technol. 25 (2001) 79-86.
- [38] P.A. Tipler, G. Mosca, Physics for scientists and engineers, 5 ed., W. H. Freeman and Company, New York (United States), 2003.
- [39] S.C.A. Kluiters, Status review on membrane systems for hydrogen separation, 2004.
- [40] A. Fick, Poggendorff's Annal. Physik Chem. 94 (1855) 59-86.
- [41] G.L. Holleck, J. Phys. Chem. 74 (1970) 503-511.
- [42] D.A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, S.I. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T. Namba, T.M. Suzuki, J. Membr. Sci. 247 (2005) 21-27.
- [43] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Catal. Today 118 (2006) 24-31.
- [44] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, J. Membr. Sci. 212 (2003) 87-97.
- [45] A. Caravella, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 6033-6047.
- [46] J.P. Collins, J.D. Way, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 3006-3013.
- [47] S. Hara, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 9795-9801.
- [48] T.L. Ward, T. Dao, J. Membr. Sci. 153 (1999) 211-231.
- [49] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [50] S. Yun, S.T. Oyama, J. Membr. Sci. 375 (2011) 28-45.
- [51] J.E. Guillet, G. Friedman, Production of hydrogen peroxide, US5785943A (1994)
- [52] C. Samanta, Appl. Catal., A 350 (2008) 133-149.
- [53] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 6962-6984.
- [54] H.F. Coward, G.W. Jones, Bull. U. S., Bur. Mines 503 (1952) 155 pp.
- [55] J.O. Pande, J. Tonheim, Process Saf. Prog. 20 (2001) 37-39.
- [56] V. Schroeder, B. Emonts, H. Janssen, H.P. Schulze, Chem. Eng. Technol. 27 (2004) 847-851.
- [57] V.R. Choudhary, A.G. Gaikwad, S.D. Sansare, Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 1776-1779.
- [58] S. Chinta, J.H. Lunsford, J. Catal. 225 (2004) 249-255.
- [59] S. Abate, S. Perathoner, C. Genovese, G. Centi, Desalination 200 (2006) 760-761.
- [60] L. Shi, A. Goldbach, G. Zeng, H. Xu, J. Membr. Sci. 348 (2010) 160-166.
- [61] T. Inoue, Y. Tanaka, D.A. Pacheco Tanaka, T.M. Suzuki, K. Sato, M. Nishioka, S. Hamakawa, F. Mizukami, Chem. Eng. Sci. 65 (2009) 436-440.

- [62] O. Osegueda, A. Dafinov, J. Llorca, F. Medina, J. Suerias, *Catal. Today* 193 (2012) 128-136.
- [63] G. Centi, R. Dittmeyer, S. Perathoner, M. Reif, *Catal. Today* 79-80 (2003) 139-149.
- [64] F.A. Lewis, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 461-464.
- [65] Y. Huang, S. Shu, Z. Lu, Y. Fan, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5233-5240.
- [66] F.A. Lewis, *The palladium-hydrogen system*, Academic Press, New York, 1967.
- [67] V. Gryaznov, *Sep. Purif. Methods* 29 (2000) 171-187.
- [68] K.J. Bryden, J.Y. Ying, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 29-42.
- [69] S. Uemiya, T. Endo, R. Yoshiie, W. Katoh, T. Kojima, *Mater. Trans.* 48 (2007) 1119-1123.
- [70] Y. Sakamoto, F.L. Chen, M. Furukawa, K. Mine, *J. Less-Common Met.* 166 (1990) 45-56.
- [71] A.L. Cabrera, E. Morales, J.N. Armor, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 779-785.
- [72] K. Ohira, Y. Sakamoto, T.B. Flanagan, *J. Alloys Compd.* 236 (1996) 42-49.
- [73] S.K. Gade, M.K. Keeling, A.P. Davidson, O. Hatlevik, J.D. Way, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6484-6491.
- [74] W.H. Lin, H.F. Chang, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 157-166.
- [75] J. Okazaki, D.A.P. Tanaka, M.A.L. Tanco, Y. Wakui, F. Mizukami, T.M. Suzuki, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 370-374.
- [76] S. Abate, S. Melada, G. Centi, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Today* 117 (2006) 193-198.
- [77] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 178 (1998) 566-575.
- [78] M. Haruta, B.S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 329-336.
- [79] J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta, *Appl. Catal., B* 95 (2010) 430-438.
- [80] J. Huang, E. Lima, T. Akita, A. Guzman, C. Qi, T. Takei, M. Haruta, *J. Catal.* 278 (2011) 8-15.
- [81] J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta, *Appl. Catal., A* 435-436 (2012) 115-122.
- [82] J. Lu, X. Zhang, J.J. Bravo-Suarez, T. Fujitani, S.T. Oyama, *Catal. Today* 147 (2009) 186-195.
- [83] J. Chen, S.J.A. Halin, D.M. Perez Ferrandez, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *J. Catal.* 285 (2012) 324-327.
- [84] W.S. Lee, L.C. Lai, M.C. Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W.N. Delgass, *J. Catal.* 296 (2012) 31-42.
- [85] W.S. Lee, M. Cem Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W. Nicholas Delgass, *J. Catal.* 308 (2013) 98-113.
- [86] M. Sasidharan, A.K. Patra, Y. Kiyozumi, A. Bhaumik, *Chem. Eng. Sci.* 75 (2012) 250-255.
- [87] S.T. Oyama, X. Zhang, J. Lu, Y. Gu, T. Fujitani, *J. Catal.* 257 (2008) 1-4.
- [88] A. Makris, D.L. Frost, I. Abdul-Baki, A. Yoshinaka, J.H.S. Lee, *Effect of confinement on the propagation of a gaseous detonation in a porous medium*, World Scientific, 1996, pp. 1113-1118.
- [89] A.K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 1546-1548.
- [90] N. Yap, R.P. Andres, W.N. Delgass, *J. Catal.* 226 (2004) 156-170.
- [91] J. Gaudet, K.K. Bando, Z. Song, T. Fujitani, W. Zhang, D.S. Su, S.T. Oyama, *J. Catal.* 280 (2011) 40-49.

- [92] E. Kertalli, D.M. Perez Ferrandez, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 16275-16284.
- [93] I. Perdana, B.W. Tyoso, I.M. Bendiyasa, Rochmadi, S.K. Wirawan, D. Creaser, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 1438-1447.
- [94] T.A. Nijhuis, T. Visser, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19309-19319.
- [95] The University of York, Phenol, 2014,  
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [96] S.I. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* 295 (2002) 105-107.
- [97] X. Wang, Y. Guo, X. Zhang, Y. Wang, H. Liu, J. Wang, J. Qiu, K.L. Yeung, *Catal. Today* 156 (2010) 288-294.
- [98] D. Bianchi, L. Balducci, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, G. Spano, R. Tassinari, C. Tonini, R. Ungarelli, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 979-986.
- [99] D. Barbera, F. Cavani, T. D'Alessandro, G. Fornasari, S. Guidetti, A. Aloise, G. Giordano, M. Piumetti, B. Bonelli, C. Zanzottera, *J. Catal.* 275 (2010) 158-169.
- [100] E. Ricca, B. Brucher, J.H. Schrittwieser, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 2239-2262.
- [101] S.-E. Nam, S.-H. Lee, K.H. Lee, *J. Membr. Sci.* 153 (1999) 163-173.
- [102] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55-68.
- [103] S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 616-622.
- [104] G. Xomeritakis, Y.S. Lin, *AIChE J.* 44 (1998) 174-183.
- [105] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, *J. Membr. Sci.* 99 (1995) 89-100.
- [106] G. Xomeritakis, Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.* 120 (1996) 261-272.
- [107] J. Shu, A. Adnot, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, *Thin Solid Films* 286 (1996) 72-79.
- [108] S. Tosti, L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 241-249.
- [109] S. Abate, K. Barbera, G. Centi, G. Giorgianni, S. Perathoner, *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 297-305.
- [110] S. Abate, U. Diaz, A. Prieto, S. Gentiluomo, M. Palomino, S. Perathoner, A. Corma, G. Centi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4948-4959.
- [111] J. Okazaki, T. Ikeda, D.A.P. Tanaka, K. Sato, T.M. Suzuki, F. Mizukami, *J. Membr. Sci.* 366 (2011) 212-219.
- [112] S.N. Paglieri, K.Y. Foo, J.D. Way, J.P. Collins, D.L. Harper-Nixon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1925-1936.
- [113] K.L. Yeung, S.C. Christiansen, A. Varma, *J. Membr. Sci.* 159 (1999) 107-122.
- [114] Y. Gu, S.T. Oyama, *J. Membr. Sci.* 306 (2007) 216-227.
- [115] I.P. Mardilovich, E. Engwall, Y.H. Ma, *Desalination* 144 (2002) 85-89.
- [116] E. Fernandez, J.A. Sanchez-Garcia, J. Melendez, V. Spallina, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, D.A. Pacheco Tanaka, *Chem. Eng. J.* 305 (2016) 149-155.
- [117] S. Mintova, T. Bein, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1880-1883.
- [118] X. Chen, P. Chen, H. Kita, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 164-169.
- [119] X. Liu, Y. Li, Y. Liu, G. Zhu, J. Liu, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 228-232.



- [120] K.P. Dey, D. Kundu, M. Chatterjee, M.K. Naskar, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 68-72.
- [121] X. Wang, X. Tan, B. Meng, X. Zhang, Q. Liang, H. Pan, S. Liu, *RSC Adv.* 3 (2013) 4821-4834.
- [122] J. Yu, C. Qi, J. Zhang, C. Bao, H. Xu, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5000-5006.
- [123] J. Motuzas, R. Mikutaviciute, E. Gerardin, A. Julbe, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2009) 136-143.
- [124] R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, A. Paraskar, S.R. Sainkar, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 99-103.
- [125] A. Bose, M. Sen, J.K. Das, N. Das, *RSC Adv.* 4 (2014) 19043-19052.
- [126] G. van der Donk, J.M. Serra, B. Marler, W.A. Meulenberg, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 3-10.
- [127] S. Khajavi, F. Kapteijn, J.C. Jansen, *J. Membr. Sci.* 299 (2007) 63-72.
- [128] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *J. Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 211-218.
- [129] V. Valtchev, J. Hedlund, B.J. Schoeman, J. Sterte, S. Mintova, *Microporous Mater.* 8 (1997) 93-101.
- [130] M.C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE J.* 44 (1998) 1903-1913.
- [131] N. Itoh, W.C. Xu, *Appl. Catal., A* 107 (1993) 83-100.
- [132] J.K. Ali, E.J. Newson, D.W.T. Rippin, *J. Membr. Sci.* 89 (1994) 171-184.
- [133] S. Abate, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, *Catal. Today* 145 (2009) 63-71.
- [134] S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, F. Frusteri, *Catal. Today* 118 (2006) 189-197.
- [135] H.A. Liebhafsky, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 190-192.
- [136] E.E. Attih, J.A. Udobang, D.A. Ambe, A. Akpan, *J. Chem. Pharm. Res.* 7 (2015) 433-442.
- [137] M.G. Zabetakis, *Bull. - U. S., Bur. Mines* 627 (1965) 121 pp.
- [138] C. Yaws, *Matheson Gas Data Book*, 7 ed., Mc Graw-Hill, 2001.
- [139] S. Kondo, K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, *Fire Saf. J.* 41 (2006) 406-417.
- [140] H.W. King, F.D. Manchester, *J. Phys. F* 8 (1978) 15-26.
- [141] X.L. Wang, C.R. Hubbard, K.B. Alexander, P.F. Becher, J.A. Fernandez-Baca, S. Spooner, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1569-1575.
- [142] V. Valtchev, S. Mintova, *Zeolites* 15 (1995) 171-175.
- [143] S.P. Davis, E.V.R. Borgstedt, S.L. Suib, *Chem. Mater.* 2 (1990) 712-719.
- [144] A. Pashkova, R. Dittmeyer, N. Kaltenborn, H. Richter, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 924-933.
- [145] O. Osegueda, A. Dafinov, J. Llorca, F. Medina, J. Sueiras, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 344-355.
- [146] S. Haag, M. Burgard, J. Amer, B. Ernst, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 2 (2008) 202-221.
- [147] G.B. Sun, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 110-119.
- [148] Y. Guo, X. Zhang, H. Deng, X. Wang, Y. Wang, J. Qiu, J. Wang, K.L. Yeung, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 241-248.
- [149] N. Jemaa, J. Shu, S. Kaliaguine, B.P.A. Grandjean, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 973-977.
- [150] X.L. Pan, N. Stroh, H. Brunner, G.X. Xiong, S.S. Sheng, *Sep. Purif. Technol.* 32 (2003) 265-270.
- [151] H.I. Chen, C.Y. Chu, T.C. Huang, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 1461-1483.

- [152] S. Liguori, A. Iulianelli, F. Dalena, P. Pinacci, F. Drago, M. Broglia, Y. Huang, A. Basile, *Membranes* 4 (2014) 143-162.
- [153] C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Yazawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3053-3058.
- [154] M.L. Bosko, F. Ojeda, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *J. Membr. Sci.* 331 (2009) 57-65.
- [155] R.S. Souleimanova, A.S. Mukasyan, A. Varma, *AIChE J.* 48 (2002) 262-268.
- [156] S. Abate, G. Giorgianni, S. Gentiluomo, G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem* 8 (2015) 3805-3814.
- [157] J. Okazaki, D.A.P. Tanaka, M.A.L. Tanco, Y. Wakui, T. Ikeda, F. Mizukami, T.M. Suzuki, *Mater. Trans.* 49 (2008) 449-452.
- [158] J. Okazaki, T. Ikeda, D.A. Pacheco Tanaka, T.M. Suzuki, F. Mizukami, *J. Membr. Sci.* 335 (2009) 126-132.
- [159] O. Hatlevik, S.K. Gade, M.K. Keeling, P.M. Thoen, A.P. Davidson, J.D. Way, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 59-64.
- [160] I.B. Elkina, J.H. Meldon, *Desalination* 147 (2002) 445-448.
- [161] M. Kanezashi, Y.S. Lin, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3767-3774.
- [162] H. Abir, M. Sheintuch, *J. Membr. Sci.* 466 (2014) 58-69.
- [163] S.H. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, S.D. Kim, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 53-60.
- [164] M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 949-958.
- [165] M.S. Huberty, A.L. Wagner, A. McCormick, E. Cussler, *AIChE J.* 58 (2012) 3526-3532.
- [166] F. Rodriguez, C. Cohen, C.K. Ober, L. Archer, *Principles of Polymer Systems* 5th Edition, Taylor & Francis, 2003.
- [167] E. Quaranta, M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, 2010, pp. 121-167.
- [168] S. Hikazudani, T. Mochida, N. Matsuo, K. Nagaoka, T. Ishihara, H. Kobayashi, Y. Takita, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 358 (2012) 89-98.
- [169] A. Prieto, M. Palomino, U. Diaz, A. Corma, *Catal. Today* 227 (2014) 87-95.
- [170] S. Mandal, D. Roy, R.V. Chaudhari, M. Sastry, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3714-3724.
- [171] D. Teschner, Z. Revay, J. Borsodi, M. Haevecker, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, D. Milroy, S.D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 9274-9278.
- [172] F. Dubnikova, A. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4489-4496.
- [173] E.G. Zhizhina, M.V. Simonova, V.F. Odyakov, K.I. Matveev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 89 (2006) 157-166.
- [174] E.G. Zhizhina, M.V. Simonova, V.F. Odyakov, K.I. Matveev, *Appl. Catal., A* 319 (2007) 91-97.
- [175] J. Chen, S.J.A. Halin, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *Faraday Discuss.* 152 (2011) 321-336.
- [176] A. Jourdan, E. Gonzalez-Zamora, J. Zhu, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 3163-3164.
- [177] S. Maki, M. Okawa, T. Makii, T. Hirano, H. Niwa, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 3717-3721.
- [178] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9297-9303.
- [179] S.C. Laha, R. Kumar, *J. Catal.* 204 (2001) 64-70.
- [180] Y. Chen, Y. Wu, Y. Zhang, L. Long, L. Tao, M. Yang, N. Tang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352 (2012) 102-109.

- [181] M.G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, J. Catal. 129 (1991) 159-167.
- [182] M. Neurock, L.E. Manzer, Chem. Commun. (1996) 1133-1134.
- [183] S. Abate, G. Centi, S. Melada, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, Catal. Today 104 (2005) 323-328.
- [184] S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, J. Catal. 237 (2006) 213-219.
- [185] R. Burch, P.R. Ellis, Appl. Catal., B 42 (2003) 203-211.
- [186] V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, J. Mol. Catal. A: Chem. 260 (2006) 115-120.
- [187] Y. Pocker, B.P. Ronald, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 5311-5316.
- [188] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, R. Shaibani, Tetrahedron 60 (2004) 6105-6111.
- [189] W. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, J. Mol. Catal. A: Chem. 231 (2005) 83-88.
- [190] L. Saikia, J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, J. Catal. 252 (2007) 148-160.
- [191] E. Kertalli, L.S. van Rijnsoever, V. Paunovic, M.F. Neira d'Angelo, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Chem. Eng. Sci. 156 (2016) 36-43.
- [192] V.V. Krishnan, A.G. Dokoutchaev, M.E. Thompson, J. Catal. 196 (2000) 366-374.
- [193] V.R. Choudhary, C. Samanta, J. Catal. 238 (2006) 28-38.
- [194] A. Prieto, M. Palomino, U. Diaz, A. Corma, Appl. Catal., A 523 (2016) 73-84.
- [195] A. Pashkova, K. Svajda, R. Dittmeyer, Chem. Eng. J. 139 (2008) 165-171.
- [196] M. Reif, R. Dittmeyer, Catal. Today 82 (2003) 3-14.
- [197] R. Dittmeyer, K. Svajda, M. Reif, Top. Catal. 29 (2004) 3-27.
- [198] V. Paunovic, V. Ordonsky, M. Fernanda Neira D'Angelo, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, J. Catal. 309 (2014) 325-332.
- [199] V. Paunovic, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Appl. Catal., A 505 (2015) 249-259.
- [200] V. Paunovic, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Catal. Today 248 (2015) 160-168.
- [201] S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, J. Catal. 235 (2005) 241-248.
- [202] E. Kertalli, M.F. Neira d'Angelo, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Chem. Eng. Sci. 138 (2015) 465-472.
- [203] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, M.M. Matrosova, A.S. Andreev, S.V. Tsybulya, A. Gil, M.A. Vicente, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 13565-13574.
- [204] F. Liebau, Zeolites 3 (1983) 191-193.
- [205] R. Szostak, R.F.T. Stepto, Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification, Springer Science & Business Media, 1998.
- [206] E.V. Steen, L.H. Callanan, Recent advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Gulf Professional Publishing, Cape Town (South Africa), 2004.
- [207] International Zeolite Association (I.Z.A.), DDR, 1987, [http://104.224.128.240/IZA-SC/ftc\\_fw.php?STC=DDR](http://104.224.128.240/IZA-SC/ftc_fw.php?STC=DDR). (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [208] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima, S. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6989-6997.
- [209] H. Gies, Z. Kristallogr. 175 (1986) 93-104.
- [210] H. Gerke, H. Gies, Z. Kristallogr. 166 (1984) 11-22.
- [211] J. Gascon, W. Blom, A. van Miltenburg, A. Ferreira, R. Berger, F. Kapteijn, Microporous Mesoporous Mater. 115 (2008) 585-593.

- [212] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, 1974.
- [213] T. Henzler, E. Steudle, J. Exp. Bot. 51 (2000) 2053-2066.
- [214] G.P. Bienert, J.K. Schjoerring, T.P. Jahn, Biochim. Biophys. Acta, Biomembr. 1758 (2006) 994-1003.
- [215] L. Pauling, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 74 (1930) 213-225.
- [216] E.R. Geus, M.J. Den Exter, H. Van Bekkum, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 3101-3109.
- [217] L.-H. Gong, Y.-Y. Cai, X.-H. Li, Y.-N. Zhang, J. Su, J.-S. Chen, Green Chem. 16 (2014) 3746-3751.
- [218] M. Tamura, K. Kenichi, A. Satsuma, K.-i. Shimizu, ACS Catal. 2 (2012) 1904-1909.
- [219] E.A. Sales, M. de Jesus Mendes, F. Bozon-Verduraz, J. Catal. 195 (2000) 96-105.
- [220] K. Kontapakdee, J. Panpranot, P. Praserthdam, Catal. Commun. 8 (2007) 2166-2170.
- [221] R. Trivedi, W. Kurz, Int. Mater. Rev. 39 (1994) 49-74.
- [222] B. Predel, H. Bankstahl, Z. Metallkd. 67 (1976) 793-799.
- [223] C. Damle, A. Kumar, M. Sastry, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 297-302.



## Capítulo 5 – Conclusiones Generales

Durante la presente tesis doctoral se han estudiado dos metodologías de síntesis alternativas para la producción de óxido de propileno (PO) a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada in-situ. En concreto, la síntesis se ha llevado a cabo tanto en condiciones batch como mediante el empleo de reactores de membrana. Las conclusiones más importantes derivadas del proyecto se muestran en los siguientes apartados.

### 5.1 – Síntesis de óxido de propileno en condiciones batch

- La síntesis, caracterización físico-química y evaluación catalítica de distintos materiales TS-1 ha permitido seleccionar la metodología de síntesis micelar como la más idónea para la producción de PO a partir de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida.
- La deposición de distintos metales nobles, particularmente Pd, Pt, Au y sus combinaciones sobre TS-1 posibilita la obtención de catalizadores bifuncionales capaces tanto de producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  como de generar PO a partir de propileno y  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada in-situ, en una reacción de tipo *one-pot*.
- El empleo de  $\text{CO}_2$  como disolvente de la reacción favorece la solubilización de mayores cantidades de reactivos gaseosos, a la vez que minimiza el rango de inflamabilidad de las mezclas  $\text{O}_2/\text{H}_2$ , permitiendo aumentar la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en condiciones de reacción más seguras.
- El empleo de  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas o cercanas a éstas facilita la obtención de una única fase de reacción.
- Resultados previos presentes en bibliografía habían mostrado que la co-deposición de nanopartículas de Au junto con el Pd era contraproducente, ya que daba lugar a un aumento en la producción de propano. Los resultados catalíticos obtenidos durante este trabajo han mostrado que la optimización de las condiciones de reacción permite inhibir en gran medida la reacción de hidrogenación, mejorando los resultados catalíticos obtenidos con catalizadores clásicos PdPt.
- La co-deposición de nanopartículas de Pt y, especialmente, de Au junto al Pd permite mejorar los resultados catalíticos obtenidos en presencia únicamente de este último.
- La optimización de las condiciones de reacción así como de los propios catalizadores ha permitido la obtención de conversiones de propileno del 15% con selectividades a PO del 80%.

## 5.2 – Síntesis de óxido de propileno mediante el empleo de membranas bifuncionales

- Durante el presente estudio se pretendía sintetizar membranas bifuncionales que combinaran la presencia de una membrana metálica y una membrana zeolítica. La membrana de paladio tiene la doble función de mantener separados el  $H_2$  y el  $O_2$ , evitando la formación de mezclas inflamables, así como de llevar a cabo la síntesis de  $H_2O_2$  a partir de estos dos gases.
- La deposición de paladio sobre alúmina mediante la técnica de electroless plating permite la obtención de membranas de tipo composite en las que la fase metálica tiene un espesor inferior a las 5  $\mu m$ .
- Las propiedades de permeación de las membranas metálicas ha sido evaluada mediante el empleo tanto de gases puros como de mezclas.
- Durante la presente tesis se ha desarrollado un procedimiento que posibilita la deposición de una membrana de TS-1 sobre un film de paladio.
- El estudio de las propiedades de permeación de la membrana bifuncional muestra un ligero aumento de la permeación de  $N_2$ , pero la selectividad de ésta sigue estando en el rango de valores presente en bibliografía para membranas de paladio en condiciones de operación similares.
- Este tipo de membranas bifuncionales podrían ser eficaces en reacciones de epoxidación con  $H_2O_2$  generada in-situ. Sin embargo, los resultados obtenidos durante esta tesis, tanto en fase gas-gas como en fase gas-líquido, no han resultado completamente satisfactorios como consecuencia de la elevada reactividad del enlace alílico del propileno, obteniéndose propano como producto mayoritario en todas las condiciones de reacción estudiadas.
- La deposición de nanopartículas de paladio junto con membranas zeolíticas ha sido también estudiada, pero la elevada reactividad del paladio para dar lugar a reacciones de hidrogenación no permite obtener resultados satisfactorios.
- Sin embargo, la deposición de membranas zeolíticas sobre *films* metálicos podría ser una alternativa para la protección de éstos. En concreto, la deposición de membranas de poro pequeño sobre el *film* metálico permitiría restringir el acceso al paladio de moléculas voluminosas, aumentando la vida útil del *film*. Esta alternativa se encuentra actualmente en desarrollo.





## Anexo I – Procedimiento Experimental

## A1.1 – Técnicas de caracterización

Las propiedades físico-químicas de un catalizador, tales como su composición, morfología o tamaño están fuertemente relacionadas con sus propiedades catalíticas, y es por ello que resulta imprescindible estudiarlas en profundidad.

En el presente anexo explicaremos las distintas técnicas de caracterización que se han empleado para la caracterización de los materiales, con el fin de determinar sus diferentes propiedades.

### A1.1.1 – Análisis Químico (ICP)

La composición química de los materiales preparados durante la presente tesis se analizó mediante la técnica de espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (*Inductively Coupled Plasma* – ICP) en un equipo *Varian 715-ES ICP* – Optical Emission Spectrometer.

Mediante ésta técnica se determinan de forma cuantitativa los elementos químicos que componen una muestra. Para ello, la muestra se disgrega en aproximadamente 6 ml de una mezcla HF/HNO<sub>3</sub>/HCl en proporciones volumétricas 1/1/3 durante 24 h. A continuación, la mezcla se disuelve en agua MiliQ, siendo la cantidad total de ácidos un 10% del peso total de la disolución. En todos los casos se empleó una recta de calibrado que incluía el rango de concentración prevista de analito.

### A1.1.2 – Difracción de Rayos X (RX)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por una muestra sobre la que se hace incidir un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. De esta forma, la intensidad de los rayos emergentes se registra en función de este ángulo de barrido ( $2\theta$ ), obteniéndose un difractograma formado por una sucesión de señales que se producen como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Además, por cada señal de difracción, el ángulo de incidencia se relaciona con el espacio interplanar en la estructura cristalina de acuerdo con la Ley de Bragg [1].

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Ecuación A1.1})$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión.

Cada estructura cristalina posee un difractograma característico que permite tanto la identificación de fases cristalinas como la evaluación de su cristalinidad.

Los difractogramas de rayos X se adquirieron a temperatura ambiente en un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO*, equipado con un ánodo de cobre  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  ( $\lambda = 1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$ ). A no ser que se indique lo contrario, las medidas se realizaron con un ángulo de barrido entre  $2$  y  $40^\circ$ , a una velocidad de  $0.063^\circ/\text{s}$ , lo que nos permite obtener las señales características de cada muestra para su correcta identificación. Los difractogramas se compararon con patrones existentes en la base de datos del programa empleado para el tratamiento de datos (*X'Pert High Score Plus*).

#### **A1.1.3 – Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (UV-vis)**

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda que van desde  $190$  a  $800 \text{ nm}$ , aproximadamente. En esta región del espectro es donde se producen las absorciones de fotones por parte de las especies metálicas, bien sean las relacionadas con transiciones electrónicas inter-atómicas (ligando-metal) o intra-atómicas (transiciones d-d en átomos metálicos). Por tanto, esta técnica permite obtener información acerca del estado de oxidación y de la coordinación de los centros metálicos [2].

Durante el desarrollo de esta tesis se han sintetizado tanto materiales de titanio silicalita-1 (TS-1) como materiales bifuncionales basados en la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1. Es por eso que esta técnica ha sido empleada para estudiar la coordinación de los átomos de Ti en los catalizadores. El titanio es un metal de transición, cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ , por lo que el Ti (IV) no tiene electrones en orbitales d, y el espectro UV-vis no mostrará la presencia de transiciones d-d. Sin embargo, sí se producirán transiciones de transferencia de carga ligando-metal que dan lugar a bandas asignadas a átomos de Ti con distinta coordinación o entornos de coordinación [3, 4].

Los espectros de UV-vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un equipo *Cary 5* de *Varian* equipado con una célula "Praying Mantis" de Harrick, empleando  $\text{BaSO}_4$  como referencia de reflectancia.

#### **A1.1.4 – Propiedades texturales mediante adsorción de $\text{N}_2$**

Durante la presente tesis hemos preparado catalizadores zeolíticos, materiales que, en gran medida, deben su aplicación a su complejo sistema de canales de dimensiones moleculares que les dotan de una elevada área específica, afectando de forma notable a sus propiedades catalíticas. Es por ello que resulta especialmente importante estudiar y conocer el área específica, así como el volumen y distribución del tamaño de poro de estos materiales.

Entre las distintas técnicas que permiten determinar estas propiedades, destaca la ecuación desarrollada en los años 30 del siglo pasado por Brunauer, Emmet y Teller, conocida como ecuación BET [5], basada en dos hipótesis: la superficie del adsorbente es

uniforme y no porosa y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar interacciones con moléculas vecinas. (Ecuación A1.2).

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0} \quad (\text{Ecuación A1.2})$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido por gramo de adsorbente a la presión  $P$ ,  $V_m$  es el volumen adsorbido en una monocapa completa,  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato y  $c$  es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y de licuefacción del adsorbato.

Aunque esta ecuación tiene limitaciones debido a la asunción de hipótesis que no son rigurosamente ciertas, su éxito radica en la facilidad técnica para llevar a cabo las medidas de las distintas isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición, 77 K (-196°C), usándose éste en estado líquido como baño isoterma, convirtiéndose en una herramienta muy útil para comparar diferentes materiales porosos.

Así, la representación gráfica de los datos experimentales ( $P/V(P-P_0)$  frente a  $P/P_0$ ), permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa,  $V_m$ , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Además, conociendo este valor es posible calcular la superficie específica  $S_{BET}$ , ya que el valor del área ocupada por cada molécula de  $N_2$  sobre la superficie del catalizador en las condiciones de medida es de  $16.4 \text{ \AA}^2$ .

Por otra parte, los valores del área y el volumen microporoso se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de  $N_2$  a partir del método “ $t$ -plot”, desarrollado por de Boer y col. [6]. Consiste en representar el volumen de  $N_2$  adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa ( $t$ ). El valor de  $t$  puede obtenerse a partir de la presión relativa utilizando la ecuación de Harkins y Jura (Ecuación A1.3):

$$t(\text{\AA}) = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (\text{Ecuación A1.3})$$

Mediante la representación del volumen de gas adsorbido frente a  $t$ , para un sólido microporoso, se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva,  $i$ . Este valor, convertido en volumen líquido, permite la obtención del volumen de microporo del material estudiado:

$$V_{mp} (\text{cm}^3/\text{g}) = 0.001547 \cdot i \quad (\text{Ecuación A1.4})$$

La determinación de las propiedades texturales de los materiales estudiados durante la presente tesis se lleva a cabo sobre muestras calcinadas, pastilladas y tamizadas, en ausencia de compuestos orgánicos. Previamente a las medidas de adsorción de N<sub>2</sub>, para garantizar el peso exacto de la muestra, éstas se tratan a 400°C y vacío durante la noche. El cálculo del volumen de microporo se realiza mediante el método *t-plot*, mediante el empleo de un equipo volumétrico *ASAP 2000 Micromeritics*.

#### **A1.1.5 – Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Las técnicas de microscopía permiten la obtención de información acerca de la morfología de la superficie de los materiales, así como estudiar en detalle el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas depositadas sobre éstos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, a partir de sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) basa su aplicación en los fenómenos físico-químicos que se producen cuando un haz de electrones atraviesa una muestra ultrafina. Cuando el haz de electrones colisiona con la muestra, parte de estos serán dispersados y parte la atravesarán, dependiendo del grosor y del tipo de átomos que la conformen, siendo todos estos electrones conducidos y modulados por unas lentes para generar la imagen final.

Las micrografías electrónicas de transmisión que se muestran en el presente trabajo se obtuvieron mediante el empleo del microscopio *Philips CM10* con capacidad para operar a 100 kV. Las muestras se prepararon mediante suspensión de los materiales en agua y tratamiento de ultrasonidos durante 15 minutos. A continuación, se tomó una gota de la parte superior de la suspensión y se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono.

En ocasiones, especialmente para el estudio de nanopartículas de reducido tamaño, también se ha empleado un microscopio *JEOL Jem 2100F* que opera a 200 kV, tanto en transmisión (TEM) como en transmisión-barrido (STEM). Este microscopio trabaja con mediante emisión por efecto de campo, estando la emisión de electrones inducida por campos electromagnéticos externos, empleando un detector de alto ángulo anular de campo oscuro (HAADF).

#### **A1.1.6 – Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, a partir de las siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) es un instrumento que permite estudiar la superficie de una determinada muestra. Su funcionamiento se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras que en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que se encuentren disponibles. El equipo de microscopía SEM empleado durante el desarrollo de

esta tesis es un JEOL JSM6300 equipado con distintos detectores, de los que empleamos los siguientes:

- Detector de electrones secundarios (SE): proporciona la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra, ya que es aquella que proporciona mayor resolución.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE): también facilita una imagen de superficie pero con menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie, observando distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.
- Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie de la muestra. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

Para poder estudiar muestras mediante microscopía SEM, éstas deben ser conductoras. Es por ello que todas las muestras son recubiertas con un material que sea conductor y permita su observación en el microscopio. En concreto, se llevan a cabo dos tipos de recubrimiento en alto vacío: deposición por pulverización catódica (*sputtering*) de oro, que permite obtener las mejores condiciones de imagen, y recubrimiento por hilo de carbono, en el caso de que se quiera llevar a cabo microanálisis por rayos X para determinar los elementos presentes en una muestra.

#### **A1.1.7 – Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo con Cañón de Iones Focalizados (FIB-SEM)**

Como hemos comentado con anterioridad, los microscopios TEM y SEM emplean electrones para recoger información de la muestra. En estos casos, en los que el peso del electrón es muy reducido, la interacción de esta partícula con la superficie de la muestra no provoca la destrucción de ésta. Sin embargo, los electrones no son las únicas partículas con carga que pueden ser aceleradas y enfocadas empleando campos eléctricos o magnéticos. En concreto, también se pueden emplear iones, con un peso al menos 2000 veces superior al peso de un electrón, por lo que su impacto contra la superficie de un material puede causar su degradación.

El microscopio FIB (de las siglas en inglés *Focused Ion Beam*), empleado durante la presente tesis (modelo ZEISS AURIGA Compact), permite modificar o “cavar” con precisión nanométrica en la superficie de una muestra por medio de un haz de iones focalizados en

una determinada zona. Por todo ello, mediante combinación con las características de la microscopía SEM, es posible estudiar la estructura, morfología y composición de la muestra directamente después de la formación de una hendidura por medio del microscopio FIB.

#### A1.1.8 – Análisis Elemental

La cantidad de materia orgánica presente en los sólidos sintetizados se midió por análisis elemental de C, H, N y S en un analizador *Carlo Erba 1106*, utilizando sulfanilamida como patrón.

#### A1.1.9 – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización superficial (aproximadamente 6 nm) no destructiva que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas presentes en la superficie de un material. La técnica se basa en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con una radiación de rayos X. La energía cinética ( $E_k$ ) de los elementos desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) y con la energía de los fotones de rayos X incidentes ( $h\nu$ ) mediante la Ecuación A1.5:

$$E_k = (h \cdot \nu) - E_B - \phi \quad (\text{Ecuación A1.5})$$

donde  $\phi$  es la función de trabajo, es decir, la energía mínima para arrancar un electrón de un sólido, siendo función del espectroscopio y de otras variables, tales como el nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) para los electrones despedidos. Los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Además, la energía de ligadura de un electrón es función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones.

Durante esta tesis hemos estudiado el estado de oxidación de los metales depositados en materiales bifuncionales del tipo Pd(M)@TS-1. Los espectros de XPS se obtuvieron mediante el empleo de un espectrofotómetro Physical Electronics 5700 equipado con una fuente dual de radición de rayos X de Mg- $K_\alpha$  ( $h\nu=1235.6$  eV) y de Al- $K_\alpha$  ( $h\nu=1483.6$  eV), además de un analizador electrónico hemisférico multicanal. Durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de  $10^{-9}$  Torr. La energía de ligadura ( $E_B$ ) se determinó con una precisión de  $\pm 0.1$  eV, usando como referencia tanto la señal C1s del carbono a 284.8 eV [7] como la del Si2p típica de los



catalizadores de TS-1 a 103.7 eV [8]. Las muestras se molieron y se conformaron en pastillas auto-soportadas, manteniéndose en la precámara de tratamiento a  $10^{-8}$  Torr al menos 12 h antes de su introducción en la cámara de medida.

## A1.2 – Reactivos utilizados

### A1.2.1 – Reactivos Sólidos

- 1-Adamantanamina 97% (Aldrich)
- Acetato de paladio 99.9% (Aldrich)
- Ácido etilendiaminotetraacético  $\geq 99.0$  (Aldrich)
- Ácido tetracloroáurico trihidratado  $\geq 99.9$  (Aldrich)
- Aluminato sódico 99.9% (Strem Chemicals)
- Borohidruro de sodio 98% (Aldrich)
- Cloruro de paladio (II) 99% (Aldrich)
- Cloruro sódico 99% (Scharlab)
- Cloruro de tetramin platino (II) 98% (Aldrich)
- Hidróxido sódico 98% (Scharlab)
- Metasilicato de sodio 99% (Acros)
- Nitrato de plata  $\geq 99.0$  (Aldrich)
- Polivinil alcohol,  $M_w$  9000-10000, 80% hidratado (Aldrich)
- Trifenil fosfano  $\geq 99.0$  (Merck Millipore)

### A1.2.2 – Reactivos Líquidos

- 1,2-Epoxihexano 97% (Aldrich)
- 1-Hexeno 97% (Aldrich)
- 3-Pentanona 99% (Aldrich)
- Ácido clorhídrico 37% (Scharlab)
- Ácido sulfúrico 96% (Acros)
- Agua desionizada – Obtenida mediante filtros y resinas de intercambio
- Agua MilliQ – Obtenida mediante un equipo Millipore
- Cloroformo 99.8% (Aldrich)
- Cloruro de polidialildimetilamonio 20% p/p en agua (Aldrich)
- Disolución acuosa de amoníaco 25% (Panreac)
- Etanol  $\geq 99.8$  (Merck)
- Etilendiamina  $\geq 99.0$  (Aldrich)
- Hidracina 35% p/p en agua (Aldrich)
- Hidróxido de tetrapropil amonio 40% p/p en agua (Alfa Aesar)
- Hidróxido de tetrapropil amonio 20% p/p en agua (Aldrich)
- Isopropanol 99.9 (Scharlab)
- Ludox HS-30 Sílice coloidal 30% p/p en agua (Aldrich)
- Mesitileno 99% (Aldrich)
- Metanol HPLC (Scharlab)

## *Anexo I – Reactivos utilizados*

- n-Nonano 99% (Aldrich)
- Monolaurato de sorbitán polioxietilenado – Tween 20 (Aldrich)
- Nitrato de tetramin paladio (II) 15% p/p en agua (Strem Chemicals)
- Peróxido de hidrógeno 35% p/p en agua (Aldrich)
- Polietilenimina  $\geq 99.0$  (Aldrich)
- Tetrabutyl ortotitanato 97% (Aldrich)
- Tetraetil ortosilicato 98% (Aldrich)
- Tetraetil ortotitanato (Aldrich)
- Tetrametil ortosilicato 98% (Aldrich)
- Tetra-n-butyl titanato 97% (Aldrich)

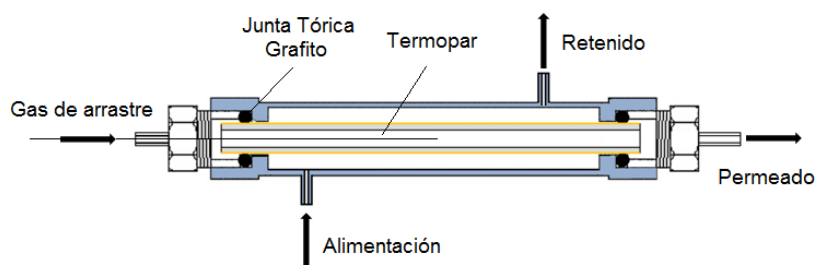
### **A1.2.3 – Reactivos Gaseosos**

Todos los reactivos gaseosos empleados son proporcionados por la empresa Abelló-Linde con una pureza certificada  $\geq 99.0$ , a no ser que se indique lo contrario.

- Aire (Obtenido mediante el empleo de un generador de gases).
- Argón
- Dióxido de carbono
- Hidrógeno
- Mezcla propileno/etano (50/50)
- Nitrógeno de baja presión (Obtenido mediante el empleo de un generador de gases).
- Nitrógeno de alta presión
- Oxígeno
- Propileno

### A1.3 – Medidas de permeación

Las medidas de permeación, tanto de membranas puramente metálicas como de membranas bifuncionales, se han llevado a cabo en un reactor fabricado en acero inoxidable AISI 304 de 122 mm, cuyos extremos presentan una hendidura cilíndrica de 16 mm en las que se introducen dos juntas tóricas (Figura A1.1). Estas juntas tóricas (también conocidas como *O-Rings*), están fabricadas en grafito con dimensiones  $D_e=16$  mm,  $D_i=10.3$  mm,  $h=10$  mm, diseñadas para estar únicamente en contacto con la parte esmaltada de las membranas. Una vez que la membrana se encuentra dentro del reactor, el sistema se cierra mediante el empleo de dos piezas de acero inoxidable AISI 304 que presentan una rosca que comprime las juntas tóricas, permitiendo el sellado del sistema. A continuación, el reactor se calienta mediante el empleo de mantas eléctricas, controlando la temperatura por medio de dos termopares localizados tanto en el interior del reactor de acero como en la pared externa. Todos los gases se introducen en el reactor mediante el empleo de controladores máscicos, previamente calibrados, que permiten controlar los flujos de gases alimentados al sistema.



**Figura A1.1.** Esquema del reactor de membrana empleado en los tests de permeación, con el sistema de alimentación de gases utilizado en el caso de las medidas realizadas a baja presión.

Las medidas de permeación fueron llevadas a cabo empleando membranas de paladio puro en las que la fase activa se encuentra en la parte interna de los soportes de alúmina. Debido a ello, resulta especialmente importante mantener la temperatura por encima de los 300°C, para evitar la fragilización de la membrana.

Teniendo en cuenta la geometría de las membranas, la alimentación de gases se introduce por la parte interna (directamente en contacto con la fase metálica) y los gases permeados se miden en la parte externa, a presión ambiente y en ausencia de gas de arrastre. La presión en la parte interna de la membrana se controla mediante un

controlador de presión digital, estando siempre la presión transmembrana en el rango de 50-500 kPa.

Las propiedades de permeación de la membrana se han evaluado empleando tanto H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> puros a tres temperaturas diferentes en el rango 350-450°C y presiones entre 50-500 kPa, como en presencia de una mezcla de composición 20% N<sub>2</sub> – 80% H<sub>2</sub> a ΔP = 400 kPa, 400°C, empleando un flujo de 60 l/h en ambos casos [9].

Es importante tener en cuenta que la existencia de un pequeño poro no solo permite el paso de N<sub>2</sub>, sino también el de H<sub>2</sub>. Es por ello que en los tests de permeación se tuvo en cuenta el flujo de N<sub>2</sub> detectado y se empleó para calcular el flujo de H<sub>2</sub> que difunde a través de la membrana mediante difusión tipo Knudsen, descontándose al valor inicial del flujo total de H<sub>2</sub>. En el caso de los tests de permeación con gases puros, ésta corrección se llevó a cabo empleando los datos obtenidos de la permeación de N<sub>2</sub>. De esta forma, todos los parámetros que describen las propiedades de permeación de H<sub>2</sub> han sido calculados descontando la contribución de tipo Knudsen. Para ello, es importante tener en cuenta que el factor de separación esperado para la difusión tipo Knudsen en el caso de mezclas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> es de 3.74 [10, 11], obtenido a partir de la Ecuación A1.6.

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}, \quad M_j > M_i \quad (\text{Ecuación A1.6})$$

donde  $\alpha$  es el factor de separación de tipo Knudsen, correspondiendo  $M_j$  y  $M_i$  con los pesos moleculares de los componentes más pesado (N<sub>2</sub>) y menos pesado (H<sub>2</sub>), respectivamente.

Es por ello que el flujo de H<sub>2</sub>, es decir, el volumen de gas que permea a través de una membrana por unidad de área y tiempo, viene dado por los flujos que permean tanto por el mecanismo de *disolución-difusión* (D-D) como por *Knudsen*. Por ello, para calcular únicamente el flujo de H<sub>2</sub> que permea mediante el mecanismo de *disolución-difusión*, descontamos la contribución tipo *Knudsen* al flujo total, tal y como se muestra en la Ecuación A1.7:

$$\% H_{2,p \text{ D-D}} = \% H_{2,p \text{ total}} - \left( \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} \cdot \% N_{2,p} \cdot \frac{\% H_{2,f}}{\% N_{2,f}} \right) \quad (\text{Ecuación A1.7})$$

donde  $\%H_{2,p \text{ D-D}}$ ,  $\%H_{2,p \text{ total}}$  y  $\%N_{2,p}$  son los porcentajes molares de H<sub>2</sub> en el permeado que difunde mediante el mecanismo de disolución-difusión, H<sub>2</sub> en el permeado total y N<sub>2</sub> en el permeado, respectivamente.  $M_{N_2}$  y  $M_{H_2}$  se corresponden con el peso molecular de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, respectivamente, correspondiendo  $\%H_{2,f}$  y  $\%N_{2,f}$  con los porcentajes de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> alimentados al sistema.

Por tanto, el flujo de  $H_2$  que permea a través de una membrana mediante el mecanismo de disolución-difusión se define como:

$$J_{H_2} = \frac{\%H_2 \cdot \theta_T^*}{100} \text{ (Ecuación A1.8)}$$

donde  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $\%H_2$  es el porcentaje molar de  $H_2$  y  $\theta_T^*$  es el caudal total que se define como:

$$\theta_T^* = \frac{\theta_i^*}{\%i} \text{ (Ecuación A1.9)}$$

$$\text{siendo: } \%H_2 + \%N_2 = 100 \text{ (Ecuación A1.10)}$$

donde  $\%i$  son los porcentajes molares de cada componente,  $\theta_T$  es el caudal total y  $\theta_i$  son los caudales parciales.

Una vez obtenido el flujo de  $H_2$  (en  $\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ ) que permea a través de una membrana, podemos calcular la permeabilidad de  $H_2$ , que se define como el flujo de  $H_2$  que pasa a través de una membrana dividido entre el espesor de la membrana y por la fuerza impulsora, es decir, la presión (Ecuación A1.11). Así, la permeabilidad de  $H_2$ , suponiendo que se cumple la Ley de Sievert para membranas sin defectos, tendrá unidades de  $\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{Pa}^{0.5}\cdot\text{s}$ .

$$Q_{H_2} = \frac{J_{H_2} \cdot L}{\Delta P^{0.5}} \text{ (Ecuación A1.11)}$$

donde  $Q_{H_2}$  es la permeabilidad de  $H_2$ ,  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $\Delta P$  es la diferencia de presión transmembrana y  $L$  es el espesor de la membrana metálica.

También, podemos calcular la permeación de  $H_2$  que se define como la relación entre la permeabilidad y el espesor de la membrana:

$$F_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{L} \text{ (Ecuación A1.12)}$$

donde  $F_{H_2}$  es la permeación de  $H_2$  y el resto de parámetros han sido detallados anteriormente.

Por otra parte, durante el desarrollo de la presente tesis también hemos estudiado la energía de activación de diferentes membranas metálicas y bifuncionales, con el fin de determinar el mecanismo limitante de la velocidad. Para ello, empleando la llamada Ley de Sievert, asumiendo que la membrana no tiene defectos y  $n = 0.5$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$J_{H_2} = \left( \frac{Q_0}{l} \right) e^{-E_a/RT} (P_{f,H_2}^{0.5} - P_{p,H_2}^{0.5}) \text{ (Ecuación A1.13)}$$

donde  $J_{H_2}$  es el flujo de  $H_2$ ,  $Q_{H_2}$  es la permeabilidad de  $H_2$ ,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura, correspondiendo  $P_{f,H_2}^{0.5}$  y  $P_{p,H_2}^{0.5}$  con la presión a un lado y otro de la membrana.

Aplicando logaritmos y separando un factor pre-exponencial (A) podemos obtener:

$$\ln J = A - \frac{E_a}{R \cdot T} \text{ (Ecuación A1.14)}$$

de forma que al representar  $\ln J$  frente a  $1/T$  se obtiene la energía de activación.

## A1.4 – Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

### A1.4.1 – Cálculos en condiciones batch con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> añadida

#### A1.4.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno

Como ya detallamos en el capítulo 3, el análisis de reactivos y productos se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases que dispone de un detector de tipo FID. En este tipo de cromatografía, la muestra a analizar se introduce en una columna cromatográfica que contiene una fase estacionaria que permite la separación de los distintos analitos en función del tiempo de retención, siendo este fenómeno consecuencia directa de la afinidad de cada uno de los analitos con la fase estacionaria.

De esta forma, cada analito da lugar a una señal o área proporcional a la cantidad de muestra detectada, permitiendo la cuantificación mediante la corrección de la señal con un factor de respuesta obtenido a partir de un patrón interno, *nonano* en este caso concreto, y *1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno)* en otras reacciones (Ecuación A1.15).

$$C_i = A_i / FR_i \text{ (Ecuación A1.15)}$$

donde  $C_i$  es la concentración del compuesto  $i$ ,  $A_i$  es el área de la señal cromatográfica y  $FR_i$  es el factor de respuesta de dicho compuesto.

Los factores de respuesta son diferentes para cada compuesto, siendo prácticamente independientes de la temperatura y la presión, siendo recomendable calcularlos en un rango de valores cercano al valor real esperado.

Una vez conocida la concentración de cada compuesto, se pueden calcular tanto la conversión de 1-hexeno como la selectividad a cada uno de los productos de la reacción.

$$X_t = 100 - \frac{C_{6,t}}{C_{6,i}} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.16)}$$

$$S_{i,t} = \frac{P_i}{\sum_{j=1}^j P_j} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.17)}$$

donde  $X_t$  es la conversión a un tiempo  $t$ ,  $C_{6,t}$  se corresponde con los moles de 1-hexeno a un tiempo  $t$ ,  $C_{6,i}$  con los moles de 1-hexeno iniciales,  $S_{i,t}$  se refiere a la selectividad para un determinado producto  $i$  a un tiempo  $t$ , y  $P_j$  se corresponde con cada uno de los productos de reacción.



Dado que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se añade en defecto y es el reactivo limitante (proporción C<sub>6</sub><sup>=</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4/1), la conversión máxima será del 25%. El valor de conversión está referido al máximo posible y estará comprendida entre 0 y 100.

En cuanto al rendimiento a un determinado producto, se define como la proporción de reactivo inicial *i* que ha reaccionado para dar lugar a *j*. Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo *i* por la selectividad al producto *j*. Así, el rendimiento a 1,2-epoxihexeno se ha calculado mediante la expresión:

$$R_{EP,t} = \frac{X_{C_6,t}^{\bar{}} S_{EP,t}}{100} \text{ (Ecuación A1.18)}$$

donde  $R_{EP,t}$  es el rendimiento a epóxido a un tiempo *t*,  $X_{C_6,t}^{\bar{}}$  se corresponde con la conversión de 1-hexeno a un tiempo *t* y  $S_{EP,t}$  es la selectividad a epóxido a un tiempo *t*.

#### A1.4.1.2 – Epoxidación de propileno

En esta reacción tipo test empleamos propileno como reactivo gaseoso en condiciones batch y con reactores de aproximadamente 2 ml de capacidad en presencia de mesitileno como patrón interno, tal y como se detalla en el Procedimiento Experimental del Capítulo 3. Los resultados catalíticos dependerán por tanto de la solubilidad del propileno en el medio de reacción, influenciada a su vez por la temperatura y la presión del sistema. Dada la dificultad de determinar con precisión la conversión de propileno con un volumen tan pequeño, la conversión en este caso se referirá directamente a los moles de producto obtenidos. Al igual que en el caso anterior, el valor de la conversión se refiere al máximo posible, según la ecuación:

$$X_{C_3,t}^{\bar{}} = \frac{\sum_{i=1}^j P_j}{C_3^{\bar{}} i} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.19)}$$

$$S_{i,t} = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^j P_j} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.20)}$$

$$R_{PO,t} = \frac{X_{C_3,t}^{\bar{}} S_{PO,t}}{100} \text{ (Ecuación A1.21)}$$

donde  $X_{C_3,t}^-$  es la conversión a un tiempo  $t$ ,  $P_i$  se corresponde con cada uno de los productos de reacción,  $C_3^-i$  se refiere a los moles iniciales de propileno,  $S_{i,t}$  se refiere a la selectividad para un determinado producto  $i$  a un tiempo  $t$ ,  $R_{PO,t}$  es el rendimiento a óxido de propileno a un tiempo  $t$  y  $S_{PO,t}$  es la selectividad a óxido de propileno a un tiempo  $t$ .

El procedimiento para la obtención del propileno líquido es el siguiente: en un recipiente de vidrio cerrado y enfriado a 0°C con una mezcla de agua/hielo, se introduce propileno a su presión de vapor, produciéndose la licuefacción de parte del mismo. A continuación, se introduce en el recipiente N<sub>2</sub> hasta una presión de 15 bar, tras lo cual se extrae el propileno líquido mediante el empleo de una jeringa de gases, introduciéndose en el reactor donde se lleva a cabo la reacción. La masa del propileno se calcula a partir del volumen de propileno líquido extraído y de la densidad de este a 0°C (0.544 g/ml) [12]

#### A1.4.2 – Cálculos en condiciones batch con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ*

En este caso, generamos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in-situ*, por lo que al inicio de la reacción añadiremos propileno, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y, finalmente, H<sub>2</sub>. La composición y concentración de los gases en la mezcla final puede afectar de manera notable a los resultados catalíticos, por lo que es necesario conocer con exactitud las cantidades introducidas en el reactor. Es por ello que previamente a la introducción en el reactor de cualquier otro reactivo, eliminamos el O<sub>2</sub> presente en el interior como consecuencia de la presencia de aire, realizando varias purgas con CO<sub>2</sub> destinadas a desplazar el aire y proporcionar una atmósfera de CO<sub>2</sub>. A continuación, empleamos buretas de gases de alta presión [13] para adicionar al reactor volúmenes conocidos de gases puros, de forma que, mediante el empleo de una ecuación de estado, podamos calcular con exactitud la concentración final de la mezcla.

En este sentido, es importante remarcar que la conocida ecuación de los gases ideales realiza diversas aproximaciones que solo son válidas en el caso de que se empleen altas temperaturas y bajas presiones. Por ello, empleamos la ecuación de Peng-Robinson [14, 15] para el cálculo de los moles gaseosos puros, una ecuación más adecuada para este tipo de condiciones [16] y que ha sido empleada recientemente para predecir la composición y comportamiento de mezclas terciarias que contienen tanto compuestos orgánicos insaturados como H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, demostrando su viabilidad en las condiciones de reacción empleadas durante el desarrollo de esta tesis [17]. (Ecuación A1.12).

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a \alpha}{V_M - (V_M + b) + b(V_M - b)} \quad (\text{Ecuación A1.22})$$

donde  $p$  es la presión,  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases y  $V_M$  es el volumen molar. Por otra parte, los parámetros  $a$  y  $b$  se introducen con el fin de tener en cuenta las interacciones atractivas intramoleculares y el efecto del volumen libre, respectivamente. En el caso de compuestos puros se definen como:

$$V_M = \frac{V}{mol} \text{ (Ecuación A1.23)}$$

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \text{ (Ecuación A1.24)}$$

$$b = \frac{0.07780 R T_c}{P_c} \text{ (Ecuación A1.25)}$$

$$\alpha = (1 + \kappa(1 + T_r^{0.5}))^2 \text{ (Ecuación A1.26)}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \text{ (Ecuación A1.27)}$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \text{ (Ecuación A1.28)}$$

donde  $T_c$  y  $T_r$  se corresponden con la temperatura crítica y relativa, mientras que  $P_c$  se refiere a la presión crítica de un compuesto puro, siendo  $\omega$  el factor acéntrico, cuya función es calcular la compresibilidad de un gas puro, midiéndose la desviación en la presión de vapor respecto a gases nobles, para los cuales el factor acéntrico toma el valor de 0. Las constantes empleadas durante la presente tesis se muestran en la Tabla A1.1 [15, 18, 19].

**Tabla A1.1.** Constantes físicas para la ecuación de Peng-Robinson.

Compuesto	$T_c$ (K)	$P_c$ (Bar)	$\omega$
H <sub>2</sub>	33.15	12.9	-0.216
O <sub>2</sub>	154.58	50.4	0.021
CO <sub>2</sub>	304.1	73.8	0.239

En el caso de la reacción de formación de PO a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generada *in-situ* en condiciones batch empleamos, a no ser que se indique lo contrario, un reactor de acero con una camisa de teflón con un volumen total de 17.5 ml, tal y como se detalla en el Procedimiento Experimental del Capítulo 3. En ocasiones, en especial en los experimentos a mayor temperatura y presión, también empleamos un reactor Berghof BR-100 que contiene una camisa de teflón con un volumen total de 75 ml. Como también detallamos en el capítulo 3, el análisis de reactivos y productos se realiza de forma separada. Por una parte, la fracción líquida se analiza mediante cromatografía de gases empleando un detector de tipo FID. Por otra parte, la fase gas se analiza mediante un cromatógrafo de gases que dispone tanto de un detector de tipo TCD como uno de tipo FID. En este sentido,

es importante remarcar que tanto el estado físico del CO<sub>2</sub> como pequeñas diferencias de presión pueden afectar de forma notable a las propiedades de solubilidad de distintos compuestos químicos en este gas [16, 20, 21]. Es por ello que todos los cálculos de reacción llevados a cabo en este caso son a tiempo final, dado que al tomar alícuotas de reacción se modificaría la presión del sistema en el punto de toma de muestra, provocando la precipitación de gran parte de los componentes, evitando la extracción de una muestra de composición homogénea y reproducible.

A fin de calcular las propiedades catalíticas, es decir, conversión, selectividad y rendimiento, hemos empleado etano como patrón interno, introduciéndose en el reactor a la vez que el propileno, mediante una bala de composición conocida (~50/50% en volumen). Como los moles de etano serán constantes, podremos calcular los moles de propileno a partir de éstos. Es por ello que para el cálculo de los factores de respuesta del TCD, necesarios para la interpretación catalítica de las señales obtenidas, hemos empleado balas de calibrado de composición conocida, siendo:

$$FR_i = A_i / C_i \text{ (Ecuación A1.29)}$$

donde  $FR_i$  es el factor de respuesta de un determinado compuesto,  $A_i$  es el área integrada y  $C_i$  es la concentración del compuesto en la bala de calibrado. Por otra parte, una vez conocidos los FR del N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, analizamos los vapores desprendidos por los reactivos líquidos, tales como óxido de propileno, acetona, acroleína, propanal... con el objetivo de determinar sus FR mediante el empleo de los FR de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, obtenidos previamente.

Una vez conocidos los FR para cada uno de los componentes de la mezcla de reacción, podemos calcular los parámetros de la actividad catalítica.

$$X_{C_3^-,t} = \frac{C_{3,i}^- - C_{3,t}^-}{C_{3,i}^-} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.30)}$$

$$S_{PO,t} = \frac{PO_t}{C_{3,i}^- - C_{3,t}^-} \cdot 100 \text{ (Ecuación A1.31)}$$

$$R_{PO,t} = \frac{X_{C_3,t}^- S_{PO,t}}{100} \text{ (Ecuación A1.32)}$$

$$C_{3,t}^{\bar{}} = \frac{\% \text{ molar } C_{3,t}^{\bar{}}}{\% \text{ molar } C_{2,t}} \cdot C_{2,i} \text{ (Ecuación A1.33)}$$

donde  $X_t$  es la conversión a un tiempo  $t$ ,  $C_{3,i}^{\bar{}}$  se refiere a los moles iniciales de propileno,  $C_{3,t}^{\bar{}}$  se refiere a los moles de propileno a un tiempo  $t$ ,  $S_{i,t}$  se refiere a la selectividad para un determinado producto  $i$  a un tiempo  $t$ ,  $P_{i \rightarrow j}$  se corresponde con cada uno de los productos de reacción,  $R_{PO,t}$  es el rendimiento a óxido de propileno a un tiempo  $t$ ,  $X_{C_{3,t}}^{\bar{}}$  corresponde con la conversión de propileno a un tiempo  $t$ ,  $S_{PO,t}$  es la selectividad a óxido de propileno a un tiempo  $t$  y  $C_{2,i}$  son los moles iniciales de etano.

### A1.4.3 – Cálculos para el reactor de membrana

#### A1.4.3.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas

Los tests catalíticos del presente apartado se han llevado a cabo empleando el mismo reactor de membrana de los tests de permeación.

Las reacciones de epoxidación de propileno en fase gas son comúnmente llevadas a cabo mediante el empleo de reactores de lecho fijo. Dados los conocidos rangos de inflamabilidad de las mezclas  $H_2/O_2$  [22, 23], estas reacciones son comúnmente llevadas a cabo en presencia de mezclas 10%  $H_2$ , 10%  $O_2$ , 10%  $C_3^{\bar{}}$  y 70%  $N_2$  con flujos en torno a 40 mL/min [24-27]. En nuestro caso, dada la elevada capacidad del paladio para llevar a cabo reacciones de hidrogenación en estas condiciones, y a no ser que se indique lo contrario, suministramos una mezcla de reacción compuesta por 3.5%  $H_2$ , 10%  $O_2$ , 6.5%  $C_3^{\bar{}}$  y 80%  $N_2$  con un flujo de 45 ml/min. El  $H_2$  se alimenta por la parte externa de la membrana, manteniendo la presión constante a 200 kPa mediante el empleo de una BPR, mientras que el resto de gases se suministran por la parte interna. En los casos en los que se utilizan nanopartículas metálicas, estas fueron reducidas *in-situ* con un flujo de composición  $H_2:N_2 = 25:75$ . La temperatura inicial deseada en cada caso se alcanzó en atmósfera de nitrógeno.

En este caso concreto, empleamos el  $N_2$  como gas inerte y también como patrón interno, puesto que no participa en la reacción catalítica. Al igual que en el caso de la epoxidación de propileno con  $H_2O_2$  generada *in-situ* en condiciones batch, hemos empleado balas de calibrado de composición conocida para calcular los factores de respuesta de cada uno de los productos obtenidos.

Una vez conocidos los FR para cada uno de los componentes de la mezcla de reacción, podemos calcular los parámetros de la actividad catalítica de forma similar al caso anterior.

#### A1.4.3.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido

Los tests catalíticos del presente apartado se han llevado a cabo mediante el empleo del reactor fabricado en polimetilmetracrilato (PMMA o *Plexiglas*) mostrado en la Figura A1.2, empleando una disolución metanólica saturada en oxígeno y propileno que es

recirculada con una bomba peristáltica (más detalles en *Capítulo 4 - Procedimiento experimental y conceptos relacionados*).



**Figura A1.2.** Reactor de membrana empleado en los tests catalíticos en fase gas-líquido.

En este proceso obtenemos dos fases, líquida y gaseosa, que se analizan por separado. En concreto, la fracción líquida se analiza mediante cromatografía de gases empleando un detector de tipo FID, mientras que la fase gas se analiza mediante un cromatógrafo de gases que dispone tanto de un detector de tipo TCD como uno de tipo FID.

En este caso, para calcular los parámetros de conversión, selectividad y rendimiento, empleamos mesitileno y nitrógeno como patrones internos en la fase líquida y gaseosa, respectivamente.

Al igual que en los casos anteriores, obtenemos los factores de respuesta de los componentes gaseosos mediante el empleo de balas de calibrado, calculando los parámetros catalíticos a partir de las ecuaciones A1.30, A1.31 y A1.32.

## A1.5 - Referencias

- [1] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [2] S.E. Wanke, The Canadian Journal of Chemical Engineering 66 (1988) 349-349.
- [3] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, Stud. Surf. Sci. Catal. 48 (1989) 133-144.
- [4] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, G. Petrini, Catal. Lett. 16 (1992) 109-115.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [6] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405-414.
- [7] P. Swift, Surf. Interface Anal. 4 (1982) 47-51.
- [8] G. Moretti, A.M. Salvi, M.R. Guascito, F. Langerame, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 1402-1412.
- [9] S. Abate, U. Diaz, A. Prieto, S. Gentiluomo, M. Palomino, S. Perathoner, A. Corma, G. Centi, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 4948-4959.
- [10] S. Haag, M. Burgard, J. Amer, B. Ernst, Int. J. Surf. Sci. Eng. 2 (2008) 202-221.
- [11] M. Chai, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, Appl. Catal., A 110 (1994) 239-250.
- [12] U.S. Secretary of Commerce, NIST Chemistry WebBook, 2016, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. (Fecha de consulta: Abril 2017)
- [13] A. Prieto, M. Palomino, U. Diaz, A. Corma, Appl. Catal., A 523 (2016) 73-84.
- [14] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem., Fundam. 15 (1976) 59-64.
- [15] A.K. Coker, Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, Elsevier Science, 2011.
- [16] A. Baiker, Chem. Rev. 99 (1999) 453-473.
- [17] A. Bertucco, P. Canu, L. Devetta, A.G. Zwahlen, Industrial & Engineering Chemistry Research 36 (1997) 2626-2633.
- [18] K.S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3427-3433.
- [19] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [20] E.J. Beckman, J. Supercrit. Fluids 28 (2004) 121-191.
- [21] H. Sovova, Am. J. Anal. Chem. 3 (2012) 958-965, 958 pp.
- [22] J.O. Pande, J. Tonheim, Process Saf. Prog. 20 (2001) 37-39.
- [23] V. Schroeder, B. Emonts, H. Janssen, H.P. Schulze, Chem. Eng. Technol. 27 (2004) 847-851.
- [24] W.S. Lee, L.C. Lai, M.C. Akatay, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, W.N. Delgass, J. Catal. 296 (2012) 31-42.
- [25] E.E. Stangland, B. Taylor, R.P. Andres, W.N. Delgass, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2321-2330.
- [26] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 178 (1998) 566-575.
- [27] A.K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, Angew. Chem., Int. Ed. 43 (2004) 1546-1548.

## Anexo II – Índice de figuras



## Capítulo 1: Introducción General

<b>Figura 1.1.</b> Utilización global de óxido de propileno en 2012 .....	2
<b>Figura 1.2.</b> Producción de PO mediante el empleo del método de las clorhidrinas .....	3
<b>Figura 1.3.</b> Producción de PO por el método de los peróxidos orgánicos (TBA-PO y SM-PO) .....	4
<b>Figura 1.4.</b> Obtención por deshidratación de isobutileno y estireno .....	4
<b>Figura 1.5.</b> Producción de PO por el método de Sumitomo .....	5
<b>Figura 1.6.</b> Obtención de 2-fenilpropan-2-ol a partir de cumeno. Obtención de hidroperóxido de cumeno a partir de cumeno .....	6
<b>Figura 1.7.</b> Generación de $H_2O_2$ a partir de la antrahidroquinona .....	7
<b>Figura 1.8.</b> Producción anual de óxido de propileno mediante distintas tecnologías .....	9

## Capítulo 3: Catalizadores bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno en condiciones batch

<b>Figura 3.1.</b> Posibles posiciones para la reacción entre el propileno y las distintas especies oxidantes .....	21
<b>Figura 3.2.</b> Estructura de TS-1 (MFI [101]). Representación del p-Xileno en una estructura MFI .....	26
<b>Figura 3.3:</b> Especies Ti-OOH, (II) y (III), activas en reacciones de oxidación con $H_2O_2$ catalizada con titanio. Especie (IV), no activa .....	26
<b>Figura 3.4:</b> Mecanismo de reacción entre la especie activa de Ti-OOH y el propileno .....	27
<b>Figura 3.5:</b> Reactor utilizado por Klemm y col. en el laboratorio y en planta piloto .....	30
<b>Figura 3.6:</b> Reacciones de oxidación de $H_2$ con $O_2$ y reacciones consecutivas del $H_2O_2$ ....	32
<b>Figura 3.7:</b> Mecanismo de formación de $H_2O_2$ sobre nanopartículas de paladio .....	33
<b>Figura 3.8:</b> Mecanismo de formación de $H_2O_2$ sobre nanopartículas de PdAu .....	34
<b>Figura 3.9:</b> Formación de PO en catalizadores de Au/Ti-SiO <sub>2</sub> a partir de $H_2O_2$ generada <i>in-situ</i> .....	38

<b>Figura 3.10:</b> Posible mecanismo de formación de PO en catalizadores de Pd@TS-1 a partir de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> .....	41
<b>Figura 3.11.</b> Programa de calcinación de la zeolita titanio silicalita-1 .....	45
<b>Figura 3.12.</b> Programa de calcinación de los catalizadores Pd(Pt)@TS-1 .....	47
<b>Figura 3.13.</b> Programa de calcinación de los catalizadores Pd(Au)@TS-1 .....	48
<b>Figura 3.14.</b> Reacción de oxidación del trifenilfosfano con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	49
<b>Figura 3.15.</b> Difractogramas de RX de un catalizador TS-1: (a) Recién sintetizado, (b) Calcinado .....	51
<b>Figura 3.16</b> Absorciones teóricas de las especies de titanio en materiales zeolíticos .....	52
<b>Figura 3.17.</b> (A) Difractogramas de RX y (B) espectros UV-Vis de catalizadores TS-1 obtenidos por el método de Taramasso con cantidades crecientes de Ti. (a) Referencia MFI sin calcinar, (b) MT1, (c) MT2, (d) MT3, (e) MT5 y (f) MT7 .....	54
<b>Figura 3.18.</b> (A) Difractogramas de RX y (B) espectros UV-Vis de catalizadores TS-1 obtenidos por distintos métodos de síntesis (a) Referencia MFI sin calcinar, (b) MK1, (c) MvdP1, (d) MT7 y (e) MP1 .....	54
<b>Figura 3.19.</b> Imágenes TEM de diversos catalizadores TS-1 preparados a partir del procedimiento descrito por Taramasso y col. a diferentes temperaturas de síntesis. (a) MT1, (b) MT2 y (c) MT3 .....	56
<b>Figura 3.20.</b> Imágenes de TEM de diversos catalizadores TS-1 preparados a partir de diferentes procedimientos de síntesis: (a) MP1, (b) MvdP1, (c) MT7 y (d) MK1 .....	57
<b>Figura 3.21.</b> Isotermas de N <sub>2</sub> de catalizadores TS-1: (a) MT3, (b) MT4, (c) MT6, (d) MvdP1, (e) MP1 y (f) MK1 .....	58
<b>Figura 3.22.</b> (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas (Pd, Pt) sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col. (B) Detalle de los difractogramas (35<2θ<45) (a) MK1, (b) Pd02, (c) Pd02Pt002, (d) Pd04Pt004, (e) Pd05Pt005 y (f) Pd10Pt01. La línea roja indica la posición teórica de la difracción del Pd (111) y Pt (111) .....	60
<b>Figura 3.23.</b> Espectros UV-Vis de catalizadores de Pd(Pt)@TS-1: (a) MK1, (b) Pd02, (c) Pd02Pt002, (d) Pd04Pt004, (e) Pd05Pt005 y (f) Pd10Pt01 .....	61
<b>Figura 3.24.</b> Imágenes TEM e histogramas del tamaño de partícula de catalizadores de Pd(Pt)@TS-1: (a) Pd02Pt002, (b) Pd02, (c) Pd04Pt004, (d) Pd05Pt005 y (e) Pd10Pt01 .....	62

<b>Figura 3.25.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de catalizadores TS-1 y Pd(Pt)@TS-1: (a) TS-1, (b) PdO <sub>2</sub> , (c) PdO <sub>2</sub> PtO <sub>02</sub> , (d) PdO <sub>4</sub> PtO <sub>04</sub> , (e) PdO <sub>5</sub> PtO <sub>05</sub> y (f) Pd <sub>10</sub> PtO <sub>1</sub> .....	63
<b>Figura 3.26.</b> (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas de Pd y Au sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col., (B) Detalle de los difractogramas (35<θ<45) (a) MK2, (b) Pd <sub>10</sub> , (c) Au <sub>10</sub> y (d) Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> . Las líneas negras, y la línea roja indican la posición teórica de la difracción del Pd (111), Au (111) y de las aleaciones PdAu, respectivamente .....	65
<b>Figura 3.27.</b> (A) Difractogramas de catalizadores basados en la deposición de nanopartículas metálicas de Pd y Au sobre TS-1 obtenida mediante la metodología micelar descrita por Khomane y col., (B) Detalle de los difractogramas (35<2θ<45) (a) MK2, (b) Pd <sub>01</sub> Au <sub>01</sub> , (c) Pd <sub>02</sub> Au <sub>02</sub> , (d) Pd <sub>05</sub> Au <sub>05</sub> , (e) Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> y Pd <sub>20</sub> Au <sub>20</sub> . Las líneas negras, y la línea roja indican la posición teórica de la difracción del Pd (111), del Au (111) y de las aleaciones PdAu, respectivamente .....	66
<b>Figura 3.28.</b> Espectros UV-Vis de catalizadores de PdAu@TS-1: (a) MK2, (b) Pd <sub>10</sub> , (c) Au <sub>10</sub> , (d) Pd <sub>01</sub> Au <sub>01</sub> , (e) Pd <sub>02</sub> Au <sub>02</sub> , (f) Pd <sub>05</sub> Au <sub>05</sub> , (g) Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> y (h) Pd <sub>20</sub> Au <sub>20</sub> .....	67
<b>Figura 3.29.</b> Imágenes TEM e histogramas indicando el tamaño de partícula de catalizadores de PdAu@TS-1: (a) Pd <sub>10</sub> , (b) Au <sub>10</sub> , (c) Pd <sub>10</sub> Au <sub>02</sub> , (d) Pd <sub>10</sub> Au <sub>05</sub> , (e) Pd <sub>05</sub> Au <sub>05</sub> y (f) Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> .....	68
<b>Figura 3.30.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de catalizadores TS-1 y PdAu@TS-1: (a) MK2, (b) Pd <sub>10</sub> , (c) Au <sub>10</sub> , (d) Pd <sub>02</sub> Au <sub>02</sub> , (e) Pd <sub>05</sub> Au <sub>05</sub> , (f) Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> y (g) Pd <sub>20</sub> Au <sub>20</sub> .....	69
<b>Figura 3.31.</b> Espectros de XPS de Pd3d y Au4f del catalizador Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> reducido en flujo de H <sub>2</sub> a distintas temperaturas: (a) catalizador recién sintetizado, sin reducir, (b) reducción a temperatura ambiente, (c) 50°C, (d) 100°C y (e) 200°C .....	70
<b>Figura 3.32.</b> Conversión de 1-hexeno, selectividad al epóxido y concentración de oxidante frente al tiempo en reacciones test de epoxidación de 1-hexeno. Resultados obtenidos con el catalizador MT5 .....	73
<b>Figura 3.33.</b> Esquema de reacción para la obtención de 1,2-epoxihexano y productos secundarios .....	73
<b>Figura 3.34.</b> Actividad catalítica en la epoxidación de 1-hexeno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> usando catalizadores TS-1 preparados mediante la metodología descrita por Taramasso y col. (a) MT1, (b) MT4, (c) MT6 y (d) MT7 .....	74
<b>Figura 3.35.</b> Comparación de la actividad catalítica en la epoxidación de 1-hexeno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de materiales de TS-1 preparados mediante diferentes procedimientos de síntesis: (a) MT4, (b) MvdP1, (c) MP1 y (d) MK1 .....	75

<b>Figura 3.36.</b> Esquema de reacción para la obtención de óxido de propileno a partir de $H_2O_2$ .....	76
<b>Figura 3.37.</b> Actividad catalítica de catalizadores TS-1 con cantidades crecientes de titanio preparados mediante la metodología descrita por Taramasso y col.: (a) MT1, (b) MT2, (c) MT3, (d) MT4, (e) MT5 y (f) MT7 .....	77
<b>Figura 3.38.</b> Actividad catalítica de catalizadores sintetizados por diferentes procedimientos: (a) MT4, (b) MvdP1 y (c) MK1 .....	78
<b>Figura 3.39.</b> Actividad catalítica y reusos del catalizador TS-1 preparado mediante la ruta micelar de Khomane y col. Condiciones de reacción: $R_{H_2O_2/Ti} = 120$ . Propileno añadido en exceso, $H_2O_2$ es reactivo limitante. 14 bar de presión, 60°C, 5h .....	79
<b>Figura 3.40.</b> Productos y subproductos más comunes en la reacción de epoxidación de propileno con $H_2O_2$ generada <i>in-situ</i> a partir de $H_2$ y $O_2$ .....	81
<b>Figura 3.41.</b> Actividad catalítica en la epoxidación de propileno con $H_2O_2$ añadida obtenida mediante el empleo de catalizadores TS-1 antes y después de la deposición de nanopartículas metálicas: (a) MT4, (b) Pd02Pt002MT, (c) MK1 y (d) Pd02Pt002 .....	82
<b>Figura 3.42.</b> Actividad catalítica y reutilización del material Pd04Pt004 preparado mediante la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1 sintetizada mediante la metodología micelar .....	87
<b>Figura 3.43.</b> Actividad catalítica y reutilización del material Pd10Au02 preparado mediante la deposición de nanopartículas metálicas sobre TS-1 sintetizada mediante la metodología micelar .....	96
<b>Figura 3.44.</b> Imágenes de TEM e histogramas del tamaño de partícula del catalizador Pd10Au10(A), antes y después de su reutilización: (a) Catalizador Fresco, (b) Catalizador tras un reuso, (c) Catalizador tras dos reusos y (d) Catalizador tras tres reusos .....	97
<b>Figura 3.45.</b> Imágenes de TEM e histogramas del tamaño de partícula del catalizador Pd10Au10, antes y después de su calcinación: (a) Catalizador Fresco, (b) Catalizador tras calcinación a 550°C. ....	99

**Capítulo 4: Membranas bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno mediante reactores de membrana**

<b>Figura 4.1.</b> Esquema general de un reactor tubular de membrana .....	113
<b>Figura 4.2.</b> Funciones más comunes de un reactor de membrana: (A) Extractor, (B) distribuidor, (C) difusor catalítico. Imagen adaptada a partir de la referencia .....	114
<b>Figura 4.3.</b> Clasificación de las membranas inorgánicas más comunes .....	116
<b>Figura 4.4.</b> Tipos de membrana por simetría: (A) Membrana simétrica, (B) membrana asimétrica .....	116
<b>Figura 4.5.</b> (A) Estructura LTA. (B) Estructura CHA. (C) Estructura ITW .....	118
<b>Figura 4.6.</b> Mecanismo de permeación de H <sub>2</sub> a través de una membrana densa de paladio .....	119
<b>Figura 4.7.</b> Mecanismos de transporte en membranas porosas: (A) Difusión tipo <i>Knudsen</i> ; (B) difusión superficial; (C) condensación capilar y (D) efecto tamiz molecular .....	124
<b>Figura 4.8.</b> Mecanismo de formación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mediante el transporte de H <sub>2</sub> a través de la membrana de paladio y reacción superficial con el O <sub>2</sub> .....	129
<b>Figura 4.9.</b> Diagrama de fases presión-concentración-temperatura del sistema hidrógeno-paladio .....	130
<b>Figura 4.10.</b> Reactor de membrana utilizado por Sasidharam y col. para la síntesis de PO a partir de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> .....	132
<b>Figura 4.11.</b> Reactor de membrana utilizado por Oyama y col. para la síntesis de PO a partir de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> .....	133
<b>Figura 4.12.</b> Reactor de membrana desarrollado por Kertalli y col. basado en una celda de tipo Wicke-Kallenbach. (1) Celda Wicke-Kallenbach, (2) junta para la sujeción de la membrana, en acero inoxidable, (3) membrana catalítica .....	134
<b>Figura 4.13.</b> Configuración de las pruebas en el reactor de membrana desarrollado por Kertalli y col. basado en una celda de tipo Wicke-Kallenbach .....	134
<b>Figura 4.14.</b> Esquema de reactor utilizado por Wang y col. para la hidroxilación de fenol .....	136
<b>Figura 4.15.</b> Membranas asimétricas de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suministradas por INOPOR para la deposición de la membrana bifuncional. En el esquema proporcionado se muestra la estructura de un soporte en el que el poro más fino se encuentra en la parte interna ...	140

<b>Figura 4.16.</b> Procedimiento para la preparación de membranas de paladio mediante la metodología de <i>electroless plating</i> .....	142
<b>Figura 4.17.</b> Sistema experimental para la activación de los soportes de alúmina. Imagen adaptada .....	143
<b>Figura 4.18.</b> Programa de temperatura para la calcinación en N <sub>2</sub> de membranas densas de paladio .....	144
<b>Figura 4.19.</b> Programa de temperatura para la calcinación del esmalte .....	145
<b>Figura 4.20.</b> Programa de temperatura para la calcinación de membranas sintetizadas con la metodología de Pacheco-Tanaka .....	146
<b>Figura 4.21.</b> Programa para la preparación de cristales de silicalita mediante el empleo de radiación microondas .....	148
<b>Figura 4.22.</b> Programa de temperatura para la calcinación de membranas bifuncionales .....	153
<b>Figura 4.23.</b> Reactor de acero inoxidable (permeador) y membrana empleada en los test de permeación con membranas de paladio .....	154
<b>Figura 4.24.</b> Esquema del dispositivo experimental para llevar a cabo los test de permeación con membranas de paladio .....	155
<b>Figura 4.25.</b> Dispositivo experimental para llevar a cabo la epoxidación de propileno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> en fase gas-gas mediante el empleo de membranas bifuncionales .....	157
<b>Figura 4.26.</b> Dispositivo experimental para llevar a cabo la epoxidación de propileno con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> en fase gas-líquido mediante el empleo de membranas bifuncionales .....	158
<b>Figura 4.27.</b> Imágenes SEM del soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con poro pequeño en la parte interna. (a) Parte interna, vista superior, (b) parte interna, vista de perfil y (c) parte externa, vista superior .....	161
<b>Figura 4.28.</b> Imágenes SEM de la membrana de Pd@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M1). (a) Vista superior, (b) vista de perfil .....	163
<b>Figura 4.29.</b> Difractograma de rayos X de (a) soporte de alúmina y (b) membrana de paladio depositada sobre la alúmina (M1). Los símbolos $\blacktriangle$ y $\blacktriangledown$ corresponden a la fase cristalina de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd, respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en los dos espectros, alrededor de 20° 2 $\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas .....	164

<b>Figura 4.30.</b> Imágenes SEM de cristales de Sil-1 depositados sobre alúmina mediante la técnica de <i>dip-coating</i> (M2 y M3) .....	165
<b>Figura 4.31.</b> Imágenes SEM de una membrana de TS-1 preparada mediante <i>dip-coating</i> asistido por polímero y crecimiento secundario micelar sobre un soporte de alúmina porosa (M4): (a) Vista superior, (b) vista de perfil .....	166
<b>Figura 4.32.</b> Imágenes SEM de una membrana de TS-1 preparada mediante síntesis directa de la membrana sobre alúmina, empleando: (a) Síntesis de TS-1 estándar, vista superior (M5), (b) síntesis de TS-1 micelar, vista superior (M6) .....	166
<b>Figura 4.33.</b> Imágenes SEM de la deposición de cristales sobre <i>film</i> de Pd mediante <i>dip-coating</i> asistido por polímero: (a) Cristales de silicalita-1 depositados empleando PDADMAC (M7), (b) cristales de TS-1 depositados empleando PEI (M8A), (c) cristales de TS-1 depositados mediante PDADMAC (M8B) .....	168
<b>Figura 4.34.</b> Imágenes SEM de la síntesis <i>in-situ</i> de TS-1 mediante la metodología estándar sobre un <i>film</i> de Pd (M9). (a) Zona sin cristales, vista superior, (b) zona con cristales, vista superior .....	169
<b>Figura 4.35.</b> Imágenes SEM de la síntesis de membrana de TS-1 mediante <i>dip-coating</i> asistido por polímero seguido de crecimiento secundario con el procedimiento de síntesis de TS-1 estándar (M10). (a) Vista superior, (b) vista de perfil .....	169
<b>Figura 4.36.</b> Imágenes de SEM de la síntesis de la membrana M10. (a) Vista de perfil, (b) vista de perfil, parte externa .....	170
<b>Figura 4.37.</b> Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M11. (a) Vista superior, (b) vista de perfil, (c) imagen de FIB-SEM, vista de perfil, (d) vista superior, parte externa .....	171
<b>Figura 4.38.</b> Difractogramas de rayos X de (a) soporte de alúmina, (b) membrana M11, (c) zeolita separada físicamente de la membrana M11, (d) membrana M10 y (e) material de referencia tipo MFI. Los símbolos $\Delta$ y $\nabla$ corresponden a la fase cristalina de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pd, respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en el espectros (a), (b) y (d), alrededor de 20° 2 $\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas .....	172
<b>Figura 4.39.</b> Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M12. (a) Vista superior, (b) vista de perfil, (c) imagen de FIB-SEM, vista de perfil, (d) vista superior, parte externa .....	173
<b>Figura 4.40.</b> Flujos de N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> en la membrana densa de paladio (M1) en función de la diferencia de presión transmembrana a diferentes temperaturas .....	177

<b>Figura 4.41.</b> Representación del logaritmo neperiano del flujo de H <sub>2</sub> frente a la inversa de la temperatura a distintos $\Delta P$ (en kPa) para el cálculo de la energía de activación de la membrana M1 .....	179
<b>Figura 4.42.</b> Permeación de N <sub>2</sub> en función de la diferencia de presión transmembrana para la membrana de paladio (M1) y para la membrana de paladio tras la deposición de la fase zeolítica (M11) a diferentes temperaturas .....	180
<b>Figura 4.43.</b> Permeación de H <sub>2</sub> en función de la diferencia de presión transmembrana para la membrana de paladio tras la deposición de la fase zeolítica a diferentes temperaturas .....	181
<b>Figura 4.44.</b> Representación del logaritmo neperiano del flujo de H <sub>2</sub> frente a la inversa de la temperatura a distintos $\Delta P$ (en kPa) para el cálculo de la energía de activación de la membrana M11 .....	182
<b>Figura 4.45.</b> Variación de la permeación de H <sub>2</sub> de una membrana densa de paladio en función del tiempo, a 450°C y en presencia de un 20% de propileno .....	184
<b>Figura 4.46.</b> Variación de la permeación de H <sub>2</sub> de una membrana bifuncional de Pd@TS-1 en función del tiempo, a 450°C y en presencia de un 20% de propileno .....	185
<b>Figura 4.47.</b> Reacción en fase gas-gas empleando la membrana MS1. (A) Conversión de propileno, (B) selectividad de productos de reacción .....	188
<b>Figura 4.48.</b> Reacción en fase gas-gas con membrana M1. (A) Conversión de propileno, (B) selectividad de productos de reacción .....	190
<b>Figura 4.49.</b> Reacción en fase gas-gas con membrana M11. a) Conversión de propileno, b) selectividad de productos de reacción .....	192
<b>Figura 4.50.</b> Imágenes SEM de la síntesis de la membrana M13. (A) Vista de perfil, (B) vista de perfil, parte externa .....	194
<b>Figura 4.51.</b> Configuración de reacción para la membrana M13 .....	194
<b>Figura 4.52.</b> Reacción en fase gas-gas con membrana M13. (A) Conversión de propileno, (B) Selectividad de productos de reacción .....	195
<b>Figura 4.53.</b> Mecanismo de reacción entre la especie activa de Ti-OOH y el propileno .....	196
<b>Figura 4.54.</b> Configuraciones probadas en la síntesis de PO a partir de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> mediante el empleo de un reactor de membrana en fase gas-líquido .....	197
<b>Figura 4.55.</b> Actividad catalítica de la membrana M1 para la obtención de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	199



<b>Figura 4.56.</b> (A) Actividad catalítica de la membrana de TS-1 depositada sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ (M4), (B) selectividad de la membrana M4 para la formación de PO con $\text{H}_2\text{O}_2$ añadida (1M2P y 2M1P corresponden a 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol, respectivamente) .	200
<b>Figura 4.57.</b> Esquema de reacción gas-líquido llevada a cabo en un reactor de membrana empleado como difusor catalítico. La interfase gas/líquido se sitúa en el interior del soporte mediante la aplicación de una sobrepresión en la parte externa, donde se encuentra la fase gaseosa. Imagen adaptada de la referencia .....	201
<b>Figura 4.58.</b> a) Actividad catalítica de la membrana MS2, b) selectividad de la membrana MS2 para la obtención directa de PO a partir de $\text{H}_2\text{O}_2$ generada <i>in-situ</i> en fase gas-líquido .....	202
<b>Figura 4.59.</b> a) Reutilización de la membrana MS5, b) detalle de los productos de reacción del reuso 3, en condiciones ácidas .....	205
<b>Figura 4.60.</b> Actividad catalítica de la membrana M11 .....	207
<b>Figura 4.61.</b> Concepto de membrana trifuncional diseñada para minimizar la producción de propano (A) Membrana bifuncional desarrollada durante esta tesis, (B) membrana trifuncional alternativa .....	211
<b>Figura 4.62.</b> Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DD3R [208] y (b) zeolita DDR en polvo sintetizada durante esta tesis .....	212
<b>Figura 4.63.</b> Imágenes SEM de la membrana DD3R@Pd film. (A) Vista superior, parte interna, tras <i>dip-coating</i> asistido por polímero, (B) y (C) vista superior y de perfil de la parte interna, tras crecimiento secundario, y (D) vista superior, parte externa, tras crecimiento secundario .....	212
<b>Figura 4.64.</b> Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DOH. (b), (c), (d), (e) y (f) corresponden a 1, 2, 3, 4 y 5 días de síntesis, respectivamente .....	214
<b>Figura 4.65.</b> Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo DOH. (b), (c) y (d) corresponden a RX del polvo de D1H obtenido tras 1, 2 y 3 días de síntesis, respectivamente. (e) RX de la membrana de D1H@Pd film tras 3 días de síntesis. En todos los casos se utilizó durante el proceso de síntesis un 0.2% p/p de cristales de siembra de una muestra D1H previamente obtenida a 5 días de síntesis .....	214
<b>Figura 4.66.</b> Imágenes SEM de la membrana D1H@Pd film. (A) Vista superior, parte interna, tras <i>dip-coating</i> asistido por polímero, (B) y (C) vista superior de la parte interna, tras crecimiento secundario de 2 y 5 días, respectivamente y (D) vista de perfil, parte interna, tras crecimiento secundario de 5 días .....	216

<b>Figura 4.67.</b> Difractograma de rayos X de (a) patrón de la estructura tipo SOD y (b) H-SOD en polvo sintetizada durante esta tesis .....	217
<b>Figura 4.68.</b> Imágenes SEM de la membrana H-SOD@Pd film. (A) Vista superior, parte interna, tras <i>dip-coating</i> asistido por polímero, (B) vista superior de la parte interna, tras crecimiento secundario, (C) y (D) vista de perfil, parte interna, (E) y (F) vista superior y de perfil de la parte externa, tras crecimiento secundario .....	218
<b>Figura 4.69.</b> Imágenes SEM de la membrana de Pd/Ag@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M1B). (A) Vista superior, (B) imagen FIB-SEM, vista de perfil .....	219
<b>Figura 4.70.</b> Difractogramas de rayos X de (a) soporte de alúmina, (b) membrana no calcinada de Pd/Ag depositada sobre la alúmina y (c) membrana de Pd/Ag calcinada. Los símbolos $\Delta$ , $\nabla$ , $\S$ corresponden a la fase cristalina del Pd, Ag y Pd/Ag respectivamente. La señal de difracción ancha que se observa en el espectro (a), alrededor de 20° 2 $\theta$ , es debida al tipo de portamuestras utilizado para llevar a cabo las medidas .....	220



## Anexo III – Índice de tablas

## Capítulo 1: Introducción General

<b>Tabla 1.1.</b> Resumen de los procesos industriales de producción de óxido de propileno .....	8
--	---

## Capítulo 3: Catalizadores bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno en condiciones batch

<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades físico-químicas y texturales de los materiales de titanio silicalita-1 .....	53
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades físico-químicas de los materiales de titanio silicalita-1 .....	55
<b>Tabla 3.3.</b> Propiedades físico-químicas de los materiales de PdPt@TS-1 .....	59
<b>Tabla 3.4.</b> Propiedades físico-químicas de los materiales de PdAu@TS-1 .....	64
<b>Tabla 3.5.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente, empleando catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1 .....	83
<b>Tabla 3.6.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el uso de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente, empleando catalizadores basados en la deposición conjunta de paladio y platino sobre TS-1 .....	86
<b>Tabla 3.7.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente .....	88
<b>Tabla 3.8.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente y acetato amónico como inhibidor de acidez, a distintas temperaturas de reacción .....	92
<b>Tabla 3.9.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente, en presencia de catalizadores con distinto contenido metálico .....	93
<b>Tabla 3.10.</b> Test catalíticos llevados a cabo mediante el empleo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generada <i>in-situ</i> y en presencia de CO <sub>2</sub> como disolvente, en presencia del catalizador Pd <sub>10</sub> Au <sub>10</sub> @TS-1, a diferentes tiempos de reacción y usando acetato amónico como inhibidor de acidez .....	94

# **Capítulo 4: Membranas bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno mediante reactores de membrana**

<b>Tabla 4.1.</b> Composición química de las disoluciones de ELP para la deposición de membranas de Pd y Pd/Ag .....	146
<b>Tabla 4.2.</b> Diferentes muestras preparadas mediante la deposición consecutiva de <i>films</i> metálicos y membranas zeolíticas .....	162
<b>Tabla 4.3.</b> Ejemplos de las propiedades de permeación descritas de diferentes membranas <i>composite</i> preparadas por <i>electroless-plating</i> presentes en bibliografía .....	175
<b>Tabla 4.4.</b> Flujo de H <sub>2</sub> y Ea de la membrana de paladio M1 para diferentes ΔP y temperaturas .....	179
<b>Tabla 4.5.</b> Flujo de H <sub>2</sub> y Ea de la membrana de Pd@TS-1 M11 para diferentes ΔP y temperaturas .....	182
<b>Tabla 4.6.</b> Membranas bifuncionales sintetizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-gas .....	186
<b>Tabla 4.7.</b> Membranas sintetizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-líquido .....	198
<b>Tabla 4.8.</b> Resultados obtenidos en la producción de PO con las membranas MS2 y MS3 empleadas en distintas configuraciones. IA: Paladio <i>seeds</i> interno, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> separados, IB: Pd <i>seeds</i> externo, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> separados, IIA: Pd <i>seeds</i> interno, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> juntos y IIB: Pd <i>seeds</i> externo, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> juntos .....	204
<b>Tabla 4.9.</b> Resultados obtenidos en la producción de PO con las membranas M11 y M14 empleadas en distintas configuraciones. IA: Paladio <i>film</i> interno, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> separados, IB: Pd <i>film</i> externo, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> separados, IIA: Pd <i>film</i> interno, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> juntos y IIB: Pd <i>film</i> externo, H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> juntos .....	207



## Abreviaturas y acrónimos



Abreviatura	Significado
1M2P	1-metoxi-2-propanol
2M1P	2-metoxi-1-propanol
A	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius ( $s^{-1}$ )
ADA	1-Adantanamina
ADE	Agente director de estructura
AI	Inhibidor de acidez
B.E.	<i>Binding Energy</i> o Energía de Ligadura (eV)
B.E.T	Brunnauer-Emmet-Teller
BPR	Regulador de contrapresión
C <sub>3</sub>	Propano
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Propileno
CHPO	Método de producción de PO mediante clorhidrinas
col.	Colaboradores
CUPO	Método de producción de PO de Sumitomo
CVD	Deposición química de vapor
d	Distancia entre los planos de una red cristalina
D	Coeficiente de difusión o difusividad ( $m^2/s$ )
De	Diámetro externo (cm)
df	Espesor de la fase estacionaria en una columna cromatográfica ( $\mu m$ )
Di (ID)	Diámetro interno (cm)
Ea	Energía de activación (kJ/mol)
E <sub>k</sub>	Energía cinética en XPS (eV)
E <sub>B</sub>	Energía de ligadura del electrón en XPS (eV)
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EDX	Fluorescencia de RX por energía dispersiva
ELP	Electroless Plating Deposition

EN	Etilendiamina
Ext	Externo
F	Permeación ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5} \cdot \text{s}$ )
FIB-SEM	Microscopía Electrónica
FID	Detector de Ionización de Llama
FR	Factor de respuesta
GC	Cromatógrafo de gases
h	Altura (m)
$h$	Constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
HAADF	Detector de alto ángulo anular de campo oscuro
ICP	Espectrometría de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo)
Int	Interno
IP	Intensificación de procesos
IPA	Isopropanol
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
J	Densidad de flujo ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )
k	Constante de velocidad ( $\text{s}^{-1}$ )
L	Longitud (nm, cm, m)
M	Peso molecular
MeOH	Metanol
MFC	Controlador de flujo másico
MR	Mecanismo de reacción
NA	No Aplicable
NOx	Óxidos de nitrógeno
NPs	Nanopartículas
P	Presión (bar, Pa, kPa)
P <sub>c</sub>	Presión crítica (bar, Pa, kPa)

## Abreviaturas y acrónimos

PDADMAC	Cloruro de polidialildimetilamonio
PEI	Polietilenimina
PG	Propilenglicol
PMMA	Polimetilmetracrilato
PO	Óxido de propileno
PVA	Alcohol de polivinilo
PVD	Deposición física de vapor
Q	Permeabilidad ( $\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{Pa}^n\cdot\text{s}$ )
Q*	Caudal ( $\text{mol}/\text{s}$ )
R	Constante universal de los gases ideales ( $8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ )
Ref.	Referencia
rpm	Revoluciones por minuto
R <sub>PO</sub>	Rendimiento a PO
RX	Difracción de Rayos X
S	Solubilidad ( $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{Pa}^{0.5}$ )
S <sub>c</sub>	Permselectividad
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Sil-1	Silicalita-1
scCO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono supercrítico
S <sub>BET</sub>	Superficie B.E.T. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
S <sub>micro</sub>	Superficie microporosa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SM-PO (PO/SM)	Método de producción de PO “ <i>Styrene Monomer Propylene Oxide</i> ”
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión
S <sub>x</sub>	Selectividad a producto X
t	Tiempo (s, min, h)
T	Temperatura (°C, K)

T <sub>c</sub>	Temperatura crítica (°C, K)
T <sub>R</sub>	Temperatura relativa (°C, K)
TBA-PO (PO/MTBE)	Método de producción de PO “ <i>Tertiary butyl alcohol Propylene Oxide</i> ”
TBOT	Tetrabutil ortotitanato
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TEOTi	Tetraetil ortotitanato
TFF	Trifenilfosfano
TFFO	Óxido de trifenilfosfina
Ti(iOPr) <sub>4</sub>	Isopropóxido de titanio
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TNBT	Tetra-n-butil titanato
TPA-OH	Hidróxido de tetrapropil amonio
TS-1	Titanio Silicalita-1
Tween 20	Monolaurato de sorbitán polioxietilenado (monolaurato de polioxietilen)
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Espectrometría Ultravioleta-Visible
V	Volumen (μl, ml, l)
V <sub>M</sub>	Volumen molar (l/mol)
V <sub>Tot</sub>	Volumen total (cm <sup>3</sup> /g)
V <sub>micro</sub>	Volumen microporoso (cm <sup>3</sup> /g)
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles
X	Conversión
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Alfabeto Griego	Significado
$\alpha$	Coeficiente de difusión tipo Knudsen ( $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ )
$\alpha$	Factor de separación
$\beta$	Coeficiente de difusión tipo Poiseuille ( $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}^2$ )
$\Delta$	Incremento
$\varepsilon$	Porosidad de una membrana (%)
$\phi$	Función de trabajo (eV)
$\eta$	Viscosidad ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\lambda^*$	Recorrido libre medio
$\nu$	Frecuencia (Hz)
$\theta$	Ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión (Ángulo de Bragg)
$\omega$	Factor acéntrico
Otros	Significado
Å	Ångströms

# Resumen – Resum – Abstract

## Resumen

El óxido de propileno (PO), uno de los intermedios de reacción más importantes desde el punto de vista industrial, ha sido históricamente obtenido mediante procesos poco respetuosos con nuestro entorno. Afortunadamente, durante las últimas décadas se ha adquirido una mayor conciencia social de la importancia del medio ambiente, por lo que estos procesos de síntesis están tratando de ser sustituidos por otros más respetuosos con nuestro entorno.

Entre todos los procesos alternativos que podrían ser interesantes para sustituir los métodos tradicionales, destaca la epoxidación del propileno mediante el empleo de la zeolita titanio silicalita – 1 (TS-1), sintetizada por primera vez a principios de los años 80. Este catalizador heterogéneo, por tanto reutilizable, permite llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dando lugar a elevados rendimientos y selectividades, siendo el agua el único subproducto del oxidante. A su vez, el descubrimiento por parte de Haruta y col. de la capacidad de catalizadores de  $\text{Au/TiO}_2$  de llevar a cabo la epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, colaboró en reforzar los esfuerzos de distintos autores en esta dirección. Sin embargo, problemas asociados al proceso, especialmente el amplio rango de inflamabilidad de las mezclas  $\text{O}_2/\text{H}_2$  así como la baja reusabilidad de los catalizadores de  $\text{Au/TiO}_2$ , que se desactivan con facilidad, han impedido una posible aplicación industrial.

Durante la presente tesis se han estudiado dos procedimientos distintos que podrían servir como alternativa para la producción de PO. Estos dos procedimientos basan su éxito en el empleo de catalizadores bifuncionales, capaces tanto de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  como de llevar a cabo reacciones de epoxidación empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permitiendo llevar a cabo la reacción como un proceso de tipo *one-pot*.

En primer lugar, estudiamos la deposición de distintas nanopartículas metálicas sobre cristales de TS-1. Estos catalizadores han sido caracterizados en detalle, siendo probados en distintas condiciones de reacción con el objetivo de optimizar los resultados catalíticos, siempre en presencia de  $\text{CO}_2$  como disolvente de reacción. Este disolvente fue seleccionado ya que permite no solo solubilizar mayores cantidades de reactivos gaseosos, sino que también reduce el rango de inflamabilidad, aumentando la seguridad del proceso.

Por otro lado, se han sintetizado membranas de paladio, las cuales no sólo son activas en la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , sino que únicamente son permeables al  $\text{H}_2$ , por lo que resultan un excelente medio para mantener separados estos dos gases, de forma que el  $\text{H}_2$  difunde y reacciona lentamente con el  $\text{O}_2$ , aumentando la seguridad del proceso. Adicionalmente, teniendo en cuenta el elevado precio del paladio, estos films metálicos han sido depositados sobre soportes cerámicos porosos, obteniendo membranas de tipo

composite, que proporcionan estabilidad a los films metálicos, permitiendo reducir su espesor y aumentando el flujo que permea a través de las membranas.

Por último, se ha desarrollado un procedimiento de síntesis que permite la deposición de membranas de TS-1 sobre films metálicos, obteniendo membranas bifuncionales que han sido caracterizadas en detalle, estudiando también sus propiedades catalíticas en la reacción de epoxidación de propileno con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, tanto en fase gas-gas como en fase gas-líquido.



## Resum

L'òxid de propilè (PO), un dels intermedis de reacció més importants des del punt de vista industrial, ha estat històricament obtingut mitjançant processos poc respectuosos per al medi ambient. Afortunadament, durant les últimes dècades s'ha adquirit una major consciència social de la importància del medi ambient, de manera que aquests processos de síntesi estan tractant de ser substituïts per processos més respectuosos amb el nostre entorn.

Entre tots els processos alternatius que podrien ser interessants per substituir els mètodes tradicionals, destaca l'epoxidació del propilè mitjançant l'ús de la zeolita titani silicalita - 1 (TS-1), sintetitzada per primera vegada a principis dels anys 80. Aquest catalitzador heterogeni, i per tant reutilitzable, permet dur a terme l'epoxidació de propilè amb  $\text{H}_2\text{O}_2$ , donant lloc a elevats rendiments i selectivitats, sent l'aigua l'únic subproducte del oxidant. Al seu torn, el descobriment per part de Haruta i col. de la capacitat de catalitzadors d'Au /  $\text{TiO}_2$  de dur a terme l'epoxidació de propilè amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada *in-situ*, va col·laborar en reforçar els esforços de diferents autors en aquesta direcció. No obstant això, problemes associats al procés, especialment l'ampli rang d'inflamabilitat de les mescles  $\text{O}_2$  /  $\text{H}_2$  així com la baixa reusabilitat dels catalitzadors d'Au /  $\text{TiO}_2$ , que es desactiven amb facilitat, han impedit una possible aplicació industrial.

Durant la present tesi s'han estudiat dos procediments diferents que podrien servir com a alternativa per a la producció de PO. Aquests dos procediments basen el seu èxit en l'ús de catalitzadors bifuncionals, capaços tant de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  com de portar a terme reaccions d'epoxidació emprant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permetent dur a terme la reacció com un procés de tipus *one-pot*

En primer lloc, vam estudiar la deposició de diferents nanopartícules metàl·liques sobre cristalls de TS-1. Aquests catalitzadors bifuncionals han estat caracteritzats en detall, i han estat a més provats en diferents condicions de reacció amb l'objectiu d'optimitzar els resultats catalítics, sempre en presència de  $\text{CO}_2$  com a dissolvent de reacció. Aquest dissolvent ha estat seleccionat perquè permet no només solubilitzar majors quantitats de reactius gasosos, sinó que també redueix el rang d'inflamabilitat, augmentant la seguretat del procés.

D'altra banda, s'han sintetitzat membranes de pal·ladi, les quals no només són actives en la síntesi de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$ , sinó que únicament són permeables al  $\text{H}_2$ , pel que resulten un excel·lent mitjà per mantenir separats aquests dos gasos, de manera que el  $\text{H}_2$  difon i reacciona lentament amb el  $\text{O}_2$ , augmentant la seguretat del procés. Addicionalment, tenint en compte l'elevat preu del pal·ladi, aquests films metàl·lics han estat dipositats

sobre suports ceràmics porosos, obtenint membranes de tipus composite, que proporcionen estabilitat als films metàl·lics, permetent reduir el seu espessor i augmentant el flux que permea a través de les membranes. Finalment, s'ha desenvolupat un procediment de síntesi que permet la deposició de membranes de TS-1 sobre films metàl·lics, obtenint membranes bifuncionals que han estat caracteritzades en detall, estudiant també les seues propietats catalítiques en la reacció d'epoxidació de propilè amb  $H_2O_2$  generada *in-situ*, tant en fase gas-gas como en fase gas-liquid.

## Abstract

Propylene oxide (PO), one of the most important intermediate reagent from the industrial point of view, has been historically obtained through non environmentally-friendly processes. Fortunately, the increasing worldwide environmental awareness during the last decades has motivated a willingness to change these processes for more environmentally-friendly ones.

Among all the alternative processes that could substitute the traditional methodologies, the epoxidation of propylene by means of titanium silicalite-1 zeolite seems to be one of the most promising. Discovered in the beginning of 80s, this heterogeneous and reusable catalyst allows not only to carry out the propylene epoxidation with high yields and selectivities, but also uses  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidizing agent, which yields water as the only byproduct. Moreover, the discovery of the catalytic activity of  $\text{Au/TiO}_2$  for propylene epoxidation through *in-situ* generated  $\text{H}_2\text{O}_2$  by Haruta et al. reinforced the research in this field. However, several drawbacks, namely the wide flammability range of  $\text{O}_2/\text{H}_2$  mixtures and the low catalyst reusability, have prevented a possible industrial application.

This thesis focuses on the study of two different processes that could represent alternative processes for PO production. Both processes are based on the use of bifunctional catalysts, which are able not only to generate  $\text{H}_2\text{O}_2$  from  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$ , but also to use this oxidizing agent to carry out the propylene epoxidation reaction, allowing to carry out the reaction as a *one-pot two-step* process.

In the first place, we have studied the deposition of different metallic nanoparticles over TS-1 nano-crystals. These bifunctional catalysts have been extensively characterized, being also tested in different reaction conditions seeking to optimize the catalytic performance, always in presence of  $\text{CO}_2$  as reaction solvent. This solvent was selected not only because it allows to enhance gaseous solubility, but also because effectively reduces the flammability range, enhancing process security.

On the other hand, palladium membranes have been also synthesized owing to their ability to generate  $\text{H}_2\text{O}_2$  from  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  and also for being permselective to  $\text{H}_2$ . As a result of their permeability properties, these membranes allow to separate  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$ , providing an effective control of the  $\text{H}_2$  oxidation reaction, improving security. Additionally, taking into account the high market price of palladium, these metallic films have been deposited over porous ceramic supports, obtaining composite membranes which provide further stability to the membranes, allowing to reduce the metallic membrane thickness and increasing their permeation capabilities.

Finally, we have also developed a synthesis procedure which allows for the deposition of TS-1 membranes over metallic films, obtaining bifunctional membranes which have been extensively characterized, studying also their catalytic activities in the propylene epoxidation with *in-situ* generated  $\text{H}_2\text{O}_2$ , both in gas-gas and gas-liquid conditions.







## **Publicaciones**

**Autores:** Alejandro Prieto, Miguel Palomino, Urbano Díaz, Avelino Corma

**Título:** Propylene epoxidation with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in supercritical conditions

**Revista:** Catalysis Today 227 (2014) 87-95

**DOI:** 10.1016/j.cattod.2013.10.004

**Autores:** Salvatore Abate, Urbano Díaz, Alejandro Prieto, Serena Gentiluomo, Miguel Palomino, Siglinda Perathoner, Avelino Corma, Gabriele Centi

**Título:** Influence of zeolite protective overlayer on the performances of Pd thin film membrane on tubular asymmetric alumina supports

**Revista:** Industrial and Engineering Chemical Research 55 (2016) 4948-4959

**DOI:** 10.1021/acs.iecr.6b00690

**Autores:** Alejandro Prieto, Miguel Palomino, Urbano Díaz, Avelino Corma

**Título:** One-pot two-step process for direct propylene oxide production catalyzed by bi-functional Pd(Au)@TS-1

**Revista:** Applied Catalysis A: General 523 (2016) 73-84

**DOI:** 10.1016/j.apcata.2016.05.019

## **Presentaciones orales en congresos**

**Autores:** Alejandro Prieto, Miguel Palomino, Urbano Díaz, Avelino Corma

**Título:** Propylene epoxidation with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in supercritical conditions

**Congreso:** 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis (CIS5), Segovia (Spain), 2013







El trabajo de esta Tesis Doctoral se enmarca dentro del Proyecto Europeo NMP2-LA-2010-245988, titulado “Integration of Nanoreactor and multisite CATalysis for a Sustainable chemical production” (INCAS), en el que participaron las siguientes instituciones y compañías:

- Consorzio interuniversitario nazionale per la scienza e tecnologia dei materiali (INSTM)
- European Research Institute of Catalysis (A.I.S.B.L.) (ERIC).
- Shell Global Solutions International B.V.
- Innoval Technology Limited
- Sasol Technology (UK) Limited
- Repsol
- Hybrid Catalysis BV
- Bayer Technology Services GMBH
- Technische Universität München
- Technische Universiteit Eindhoven
- Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas